Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени ЛЕНСОВЕТА

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК ТРУДОВ

[Вып. 2]

ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ



ЛЕНИНГРАД
1978



Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени ЛЕНСОВЕТА

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК ТРУДОВ

[Вып. 2.]

ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

ЛЕНИНГРАД
1978

В настоящем межвузовском сборнике публикуются матерналы некоторых вузов РСФСР, посвящениые вопросам технологни мниеральных удобрений: химнческому обогащению доломитизнрованных фосфоритов Каратауского и Киигисеппского месторожденнй, фосфорных н сложных удобреиий на осиове фосфорно- н азотнокнслотиого разложения магинийсодержащнх фосфоритов, процессу экстракцин азотной кислоты оргаиическими экстрагентамн.

Сборник рассчнтан на аспираитов, научиых и нnженерио-техинческих работников, специализирующнхся в области технологнн иеорганических веществ.

УДК 631.82.85

М. Е. ПОЗИН, Б. А. КОПЫЛЕВ

РАБОТЫ КАФЕДРЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ЛТИ им. ЛЕНСОВЕТА ПО МИНЕРАЛЬНЫМ УДОБРЕНИЯМ

(к 150-летию ЛТИ им. Ленсовета)

Кафедра технологии неорганических веществ ЛТИ им. Ленсовета, существующая свыше 100 лет (основана в 1871 году), была первой и единственной в России в течение XIX века, готовившей инженеров-технологов для основной химической промышленности, и одним из первых научных центров в области химической технологии. Результаты научной деятельности ее широко использовались развивающейся промышленностью.

В годы первой мировой войны на кафедре был создан самый совершенный в мире способ производства азотной кислоты, реализованный более 60 лет тому назад в Донецке. Он послужил прототипом мощной отечественной и зарубежной промышленности азотной кислоты для производства азотных удобрений и многих других продуктов.

В первые годы после Великой Отечественной войны на кафедре был создан и выдан химической промышленности новый интенсивный, так называемый, пенный способ обработки газов и жидкостей. Пенные аппараты нашли широкое применение в разных технологических процессах и, в частности, для очистки газов от пыли на фабриках по обогащению фосфатного сырья и на туковых предприятиях.

В течение последних 25 лет основным научным направлением кафедры является исследование физико-химических особенностей и свойств систем, образующихся при переработке природных фосфатов в удобрения, и на основе полученных общих теоретических результатов разработка новых эффективных способов и усовершенствование существующих процессов производства концентрированных и сложных фосфорсодержащих удобрений.

Прикладные разработки кафедры и предложения, принятые и выдвигаемые для использования в туковой промышленности, ведутся в области производства концентрированной фосфорной кислоты, двойного суперфосфата, кормовых, технических и удобрительных фосфатных солей, сложных удобрений азотнокислотным разложением природных фосфатов, а также по подготовке (обезмагниванию) бедных доломитизированных фосфатов для их последующей переработки в фосфорную кислоту и фосфорсодержащие удобрения с одновременным получением различных соединений магния и по извлечению и использованию фтора, находящегося в фосфатном сырье.

Физико-химические исследования проводятся в следующих направлениях: исследование растворимости, пересыщения, фазовых переходов, скорости растворения твердых веществ, их кристаллизации и габитуса выделяющихся кристаллов; изучение особенностей массовой кристаллизации из растворов, фазовых равновесий и химических взаимодействий в системах, образующихся при получении удобрений и попутных веществ; исследование выделения и поглощения газов растворами и суспензиями.

Теоретические исследования, помимо своего прямого назначения в качестве физико-химического обоснования разрабатываемых новых процессов, позволили получить новые фундаментальные сведения по свойствам и взаимодействию различных веществ (растворимость, пересыщение, скорость кристаллизации выделяющихся твердых фаз); изменению структуры растворов и связанной в гидраты воды; давлению летучих компонентов, образованию двойных соединений и т. п.

Цикл исследований, посвященных изучению растворимости, пересыщения и скорости кристаллизации в образующихся при кислотной переработке фосфатов в системах: $CaO—P_2O_5—H_2O$, $CaO—P_2O_5—N_2O_5$, $CaO—P_2O_5—N_2O_5—NH_3—H_2O$, $CaO—MgO—P_2O_5—H_2O$, $NH_3—H_3PO_4—H_2O$, $NH_3—H_3PO_4—H_2O$, $CaSO_4—H_3PO_4—H_2O$, $CaSO_4—H_3PO_4—HNO_3—H_2O$ как в отсутствие, так и в присутствии сопутствующих примесей и специальных добавок, позволил расширить известные общие сведения о соотношении между концентрацией кислоты или активностью водородных ионов и сопротивлением диффузии кислоты к поверхности фосфата.

Показано, что в условиях локального разделения процессов растворения минерала и кристаллизации продукта реакции взаимодействие фосфата с кислотами во много раз ус-

коряется. Это достигается при осуществлении процессов, в частности, циркуляционными методами (в условиях образования небольших пересыщений кристаллизуемым веществом) или в условиях непрерывного обновления реагирующей поверхности путем механического разрушения образующейся корки продукта.

Другим важным фактором, определяющим скорость процесса и регулирующим пересыщение в системах, явилось установление оптимальной (наименьшей) концентрации кислоты, обеспечивающей минимальное сопротивление диффузии кислоты к поверхности фосфата и обеспечивающей максимальное его разложение. Эти положения оказались справедливыми для разложения фосфатов разными кислотами — серной, фосфорной, азотной и др.

Кристаллизация сульфата кальция

Результаты изучения скорости растворения и кристаллизации разных форм кристаллогидратов сульфата кальция и их фазовых переходов в фосфорнокислотных растворах и полученные данные по стабилизации полугидрата сульфата кальция послужили основанием для выбора оптимальных условий осуществления производства концентрированной фосфорной кислоты без выпарки полугидратным способом.

Обширные фундаментальные сведения получены по растворимости, фазовым переходам и фильтрующим свойствам ангидрита, полугидрата и дигидрата сульфата кальция в растворах, содержащих одно или смесь из следующих веществ: фосфорную, азотную, кремнефтористоводородную, серную, плавиковую и сернистую кислоты, соли аммония или натрия, соединения кальция, магния, полуторных окислов и т. д., а также некоторые поверхностно-активные вещества.

В результате обработки и обобщения полученных многочисленных данных можно заключить, что вещества, способствующие увеличению растворимости сульфата кальция и уменьшению степени пересыщения им растворов, обусловливают выделение из жидкой фазы крупных хорошо фильтрующих кристаллов.

Оценивая в целом результаты исследований, относящиеся и к другим малорастворимым соединениям, можно констатировать, что факты, обусловливающие повышение активности водородных ионов, разрушение структуры связанной в гидраты воды (увеличение активности воды), образование рас-

творимых комплексов приводят к увеличению растворимости кристаллизующегося вещества, уменьшению пересыщения им жидкой фазы и выделению его в виде хорошо сформированных кристаллов (или агрегатов). Изучением влияния комплексообразования в растворах, содержащих малорастворимые вещества: CaF_2, MgF_2, $Ca(H_2PO_4)_2$, RPO_4 и др. показана возможность увеличения растворимости их по сравнению с растворимостью в отсутствие комплексообразователей. Добавка к раствору фосфорной кислоты веществ, взаимодействующих с фосфатными ассоциатами раствора, приводит к изменению структуры раствора и соответствующему увеличению активности воды. К таким веществам можно отнести H_2SiF_6, R_2O_3, HF, CaO, MgO. Напротив, добавка H_2SO_4 снижает активность воды.

Помимо параметров и условий, приводящих к увеличению растворимости веществ, образующихся при кислотной переработке фосфатов, большое значение для характеристики кристаллизации продуктов реакции и их фазовых переходов имеет возможность регулирования последних, в частности стабилизация продукта, выделяющегося в метастабильном соотоянии, например, полугидрата сульфата кальция.

Так, в щелочных растворах NH_4OH, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, Fe_2O_3 и др. гидратация полугидрата существенно замедляется. Добавка к полугидрату гидросиликата натрия, гидроокиси и карбоната кальция, триполифосфата натрия резко замедляют гидратацию полугидрата сульфата кальция, тем самым предотвращая схватывание осадка. В то же время добавка к полугидрату серной, кремнефтористоводородной кислоты заметно ускоряет его оводнение и переход в дигидрат. Еще более резко ускоряют процесс гидратации полугидрата добавки веществ, окисляющих примеси соединений трехвалентного церия в четырехвалентный.

Содержащиеся в природных фосфатах соединения фтора оказывают существенное влияние на растворимость и кристаллизацию сульфата кальция. В непрерывных условиях добавка к фосфорнокислотному раствору до 1% F (в виде H_2SiF_6) приводит к образованию полугидрата сульфата кальция в виде сростков звездчатой формы диаметром 60—120 мкм, состоящих из коротких (40—80 мкм) относительно толстых (10—12 мкм) призматических кристаллов.

В присутствии в растворе фосфорной кислоты кремнефторидиона выделяющийся полугидрат обладает меньшей стабильностью и быстро гидратируется до дигидрата, чем оса-

док, полученный из чистой кислоты. Присутствие в кислоте анионов фтора, особенно наряду с катионами алюминия, напротив, замедляет скорость гидратации полугидрата сульфата кальция.

Разложение фосфатов фосфорной кислотой

Известные данные о растворимости в системе CaO—P_2O_5—H_2O, являющиеся научной основой производства двойного суперфосфата, значительно расширены в результате изучения пересыщения и скорости кристаллизации монокальцийфосфата, влияния примесей на равновесие фаз и скорости разложения фосфатов избытком фосфорной кислоты в незагустевающей пульпе. С повышением температуры раствора концентрации 55% P_2O_5 от 25 до 100 °C степень пересыщения раствора уменьшается от ~160 до 7%. Наибольшее пересыщение монокальцийфосфатом растворов системы CaO—P_2O_5—NH_3—H_2O наблюдается в концентрированных растворах (40—50% P_2O_5) с повышенным содержанием аммиака (4—5% NH_3) и при низких температурах, а наибольшие пересыщения дигидратом дикальцийфосфата — в разбавленных растворах (5—6% P_2O_5) с повышенным содержанием аммиака (4—5% NH_3) при 50 °C.

Установлено, что в относительно разбавленных растворах (до 25% P_2O_5) при пониженных температурах (25—50 °C) соединения полуторных окислов практически не влияют на растворимость фосфатов кальция. Высаливающее действие фосфатов полуторных окислов на фосфаты кальция резко возрастает с повышением концентрации фосфорной кислоты и достигает максимального значения при 48% P_2O_5.

Введение в систему CaO—P_2O_5—H_2O небольших количеств (до 5,5 мол. %) NH_4NO_3 приводит при 25 °C к увеличению растворимости монокальцийфосфата. При 60 °C в фосфорной кислоте, содержащей 47,8% P_2O_5, максимальное значение растворимости возрастает с увеличением суммарного содержания в растворе монокальцийфосфата и нитрата аммония и сдвигается в область более высокого содержания нитрата аммония.

Показано, что растворимость одноводного монокальцийфосфата в концентрированных (54—62% P_2O_5) фосфорнокислотных растворах разного состава при 80—130 °C превышает растворимость безводной соли. Соответственно в этих условиях протекает фазовое превращение кристаллогидрата в безводный монокальцийфосфат, скорость которого возрас-

тает с повышением температуры и концентрации. Безводный монокальцийфосфат выделяется из раствора в виде крупных хорошо фильтрующих кристаллов.

Изучено разложение апатита при интенсивном перемешивании (1000 об/мин) фосфорной кислотой разных концентраций в условиях, когда заведомо не происходит насыщения растворов. При этом скорость разложения (и степень разложения за 1 ч) апатита возрастает при увеличении концентрации исходной кислоты до определенного предела (до $\sim$46% P_2O_5). При концентрации 48 и 50% степень разложения апатита резко уменьшается. Это объясняется непропорциональным изменением активности ионов водорода и вязкости растворов кислоты.

В незагустевающей пульпе, образующейся при разложении фосфата избытком фсфорной кислоты (200—500% по сравнению со стехиометрическим количеством в расчете на монокальцийфосфат), выделяющиеся кристаллы продукта реакции и зерна фосфата разрознены и последние (при достаточном количестве жидкой фазы и интенсивном перемешивании) не покрываются изолирующей (шламовой) коркой вплоть до полного их растворения. При норме фосфорной кислоты 500% и температуре 60 °C степень разложения апатита за 1,5—2 ч составляет 96,0—98,5%.

Влияние добавок фтора в виде H_2SiF_6 и HF на степень разложения фосфатного сырья (кольский и вьетнамский апатиты, кингисеппский фосфорит) изучено с применением экстракционной фосфорной кислоты концентрации 30 и 45% P_2O_5. Показано, что в присутствии небольших добавок фтора (менее 2,5 мас. %) в фосфорной кислоте, содержащей 45% P_2O_5, степень разложения апатита и кингисеппского фосфорита снижается, по-видимому, вследствие образования фторфосфорных кислот. При содержании в кислоте 3—5,5% фтора коэффициент разложения увеличивается. Зависимость степени разложения фосфата от различного содержания в кислоте фтора объясняется как расширением области кристаллизации дикальцийфосфата (что уменьшает разложение фосфата), так и увеличением активности водородных ионов, что способствует увеличению степени разложения.

Азотнокислотная переработка фосфатов

В результате теоретического и экспериментального исследования получены новые данные о свойствах растворов системы $CaO—P_2O_5—N_2O_5—H_2O$—растворимости, пересыщении

и кристаллизации твердых фаз в отсутствие и в присутствии примесей. Использование метода сечений пространственных диаграмм плоскостями для анализа различных технических процессов, а также проведенные расчеты позволили наметить новые более рациональные пути переработки природных фосфатов в удобрения и решить комплекс научных и технических задач.

Установлено, что кристаллизация нитрата кальция из пересыщенных растворов может быть осуществлена в регулируемых условиях под действием затравки, вводимой при достижении в процессе охлаждения температуры насыщения раствора.

Изучена скорость разложения апатита оборотными растворами, образующимися при вымораживании нитрата кальция из азотнокислотной вытяжки. С увеличением нормы раствора, содержащего 6,5% CaO, 15,5% P_2O_5 и 32,5% N_2O_5, от 120 до 250% от стехиометрического количества степень разложения апатита при 50 °C за 2 ч увеличивается от $\sim$70 до 99%.

Экспериментально показано, что при выводе половины или 75% кальция из азотнокислотной вытяжки степень разложения апатита 90—95%-ной нормой азотной кислоты составляет 97—99%, т. е. такая же, как и в обычном процессе, с применением 105—110%-ной нормы азотной кислоты.

На основании данных о равновесии в системе CaO—P_2O_5—N_2O_5—H_2O с применением метода сечений сделан широкий теоретический анализ процесса кристаллизации нитрата кальция из азотнокислотных вытяжек фосфатов, определены условия выделения нитрата кальция с разной гидратностью.

Изменение концентрации азотной кислоты в пределах от 57 до 65% HNO_3 приводит лишь к частичной или полной дегидратации четырехводного нитрата кальция в двухводную соль при неизменном составе жидкой фазы. При использовании азотной кислоты с концентрацией от 65 до 67,3% HNO_3 нитрат кальция выделяется в виде двухводного кристаллогидрата. Увеличение концентрации азотной кислоты выше 67,3% HNO_3 приводит к дегидратации двухводного нитрата кальция в безводный.

Показано, что выделяя предварительно из азотнокислотной вытяжки при относительно высокой температуре (+10—+20 °C) часть $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, возможно путем дальнейшего охлаждения маточного раствора до температуры

ниже +5 °С выделить на второй стадии менее оводненный кристаллогидрат. Вследствие этого общее выделение нитрата кальция из раствора будет больше, чем при одноступенчатой кристаллизации, что обеспечивает возможность получения сложного удобрения с высоким содержанием (~90%) водорастворимых фосфорных соединений.

Физико-химические исследования по изучению растворимости и фазовых переходов кристаллогидратов сульфата кальция в смесях азотной и фосфорной кислот послужили основанием для разработки азотносернокислотного метода переработки природных фосфатов. Этот способ позволяет в одном процессе совместить получение смеси азотной и фосфорной кислот, эквивалентной по концентрации смешанному раствору из 50%-ной азотной кислоты и фосфорной, содержащей 40—60% P_2O_5. Продукционная смесь кислот может быть переработана на водорастворимые удобрения, содержащие 50% питательных веществ.

Выделение фтористых соединений

Выполненный на кафедре комплекс исследований по извлечению фтора при переработке фосфатов позволил расширить и уточнить имеющиеся данные применительно к реальным промышленным условиям, отражающим динамику процессов, а также влияние примесей на состав газовой фазы. Показано, что в системе H_3PO_4—HF—H_2O фосфорная кислота вытесняет плавиковую из растворов в тем большей мере, чем выше их концентрация. С увеличением концентрации фосфорной кислоты в системе H_3PO_4—H_2SiF_6—H_2O в газе преобладает четырехфтористый кремний, а с ростом температуры — фтористый водород. Добавка CaO к растворам этой системы приводит к значительному уменьшению давления пара фтористого водорода и четырехфтористого кремния. Выделение фтора в газовую фазу из фосфорнокислотных растворов резко возрастает в диапазоне температур 105—130 °С.

Установлена область концентраций в диапазоне 44—48% P_2O_5, в которой «высаливание» фтористых соединений в газовую фазу происходит в наибольшей степени. В растворах фосфорной кислоты и фосфатов фтористые соединения изменяют свои свойства в зависимости от концентрации и температуры и от образующихся ассоциатов. В сравнительно разбавленных фосфорнокислотных растворах (менее 20%

P_2O_5) более сильная кремнефтористоводородная кислота весьма медленно подвергается разложению и даже сравнительно небольшие добавки (1—3%) ее к фосфорной кислоте приводят к изменению активности водородных ионов, электропроводности, растворимости полугидрата сульфата кальция. В более концентрированных растворах кремнефтористоводородная кислота в значительно меньшей степени влияет на физико-химические свойства фосфорнокислотных растворов и последние определяются в основном способностью фосфатных групп к ассоциации. В щелочных растворах разложение кремнефторидного иона протекает достаточно полно. Показано, что регулирование устойчивости кремнефторидных ионов за счет изменения pH возможно в отдельных случаях достигать существенного эффекта. При pH>3 начинают образовываться ассоциированные фтор-ионы, предопределяющие возможность получения не только криолита, но также новых двойных соединений, например, NH_4F, MgF_2 и др.

Получены в промышленных условиях данные о фазовом распределении фтора в производстве суперфосфата, при получении концентрированной фосфорной кислоты (45—48% P_2O_5) как с осаждением фторидов содой на стадии экстракции, так и без введения соды.

Следует отметить также цикл работ по взаимодействию солей аммония с фторидами и кремнефторидами, протекающими при 350—500°С практически нацело с достижением весьма высоких степеней извлечения фторидов (90—98%) и с получением весьма чистых растворов фторида или кремнефторида аммония. Эти данные положены в основу новых циркуляционных сем рахзложения фосфатов или переработки загрязненных фторидов.

Изучены физико-химические и технологические условия выделения фтора при азотнокислотной переработке апатита и фосфоритов различных месторождений. Определены давления паров над некоторыми системами, образующимися при переработке фосфатов азотной кислотой, исследована растворимость кремнефторидов натрия и калия в азотнокислотных растворах. Определены области взаимного влияния компонентов на их индивидуальную структуру, а также по ряду проявлений предсказана возможность существования азотнофторного комплекса, который может существенно сказаться на понимании процессов в этой сложной системе.

Предложен и отработан в опытно-модельных условиях способ двухстадийного разложения фосфатного сырья в про-

изводстве нитрофоски, позволяющий на действующих производствах выделить в газовую фазу 50—70% фтора фосфатного сырья. Разработан циклический процесс обесфторивания азотнофосфатных растворов, позволяющий выделить в виде товарного продукта 95—97% фтора фосфатного сырья при 105—110%-ной норме осадительного реагента.

Переработка доломитизированных фосфоритов

Трудности переработки магнийсодержащих фосфатов в фосфорную кислоту, простой и двойной суперфосфат известны давно. Однако систематических исследований в этом направлении было недостаточно. Это относится также к применению химических методов обезмагнивания доломитизированных фосфоритов с одновременным получением соединений магния — ценных продуктов для сельского хозяйства и ряда отраслей промышленности. В результате выполненного комплекса физико-химических и технологических исследований, проведенных совместно с ЛенНИИГипрохимом и п/о «Фосфорит», получены новые научные данные о свойствах магнийсодержащих фосфорнокислых растворов и разработаны циклические способы обезмагнивания доломитизированных фосфоритов.

Изучением разложения апатита серной кислотой в присутствии соединений магния показано, что процесс в основном определяется условиями замедления фазового перехода полугидрата сульфата кальция в гипс и размерами выделяющихся кристаллов. Наличие 0,5—1% MgO в фосфорнокислотном растворе, содержащем около 20% P_2O_5, приводит в диапазоне температур 60—80 °C к увеличению производительности фильтрации осадков в 1,5—2 раза. При дальнейшем увеличении содержания MgO в растворе скорость фильтрации пульпы уменьшается и при использовании растворов, близких к насыщенным по MgO ($\sim$4--4,5%), пульпа практически не поддается фильтрованию.

Установлено, что прямой экстракцией из магнезиальных фосфоритов можно получить фосфорную кислоту с удовлетворительными для практических целей значениями степени извлечения и производительности фильтрации фосфогипса лишь при отношении окиси магния к P_2O_5 в сырье не больше 15% и при концентрации кислоты около 20% P_2O_5.

Получены данные по упариванию и переработке магний-

содержащей фосфорной кислоты в фосфаты железа, магнийаммонийфосфат и фосфаты аммония повышенного качества, в том числе удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к кормовым продуктам. Изучением растворимости в системах $MgO—P_2O_5—SO_3—NH_3—H_2O$ и $MgO—N_2O_5—SO_3—NH_3—H_2O$ показано, что присутствие в исходной кислоте сульфат-ионов приводит к связыванию ионов магния в двойную соль сульфата магния и аммония, что предотвращает ретроградацию водорастворимых фосфатных соединений в получаемых продуктах.

Изучением растворимости и скорости разложения карбонатов и фосфатов в системах $MgSO_4—MgHPO_4—H_2SO_4—H_2O$, $CaO—MgO—P_2O_5—N_2O_5—H_2O$ в отсутствие и в присутствии примесей показано, что скорость разложения доломита слабыми растворами кислот в ~5—7 раз больше, чем апатита. Это позволяет регулировать селективность процесса путем изменения длительности его и температуры.

Разработанные способы обезмагнивания фосфоритов сернистым газом и серной кислотой, использование отходящих сернистых газов приводит одновременно к утилизации их и санитарной очистке отходящих газов. Вследствие наличия в фосфоритах некоторых веществ (Fe_2O_3, MnO_2 и др.), которые служат катализаторами окисления двуокиси в трехокись серы, процесс в реальных условиях идет с образованием растворенного сульфата магния и осаждением сульфата кальция.

Процесс обезмагнивания фосфоритов серной кислотой и сернистым газом протекает довольно интенсивно (в течение 10—30 мин) при температурах 70—90 °С и Ж:Т=2—4:1. Степень декарбонизации составляет 75—85%. Вследствие малой растворимости димагнийфосфата в образующихся растворах степень перехода P_2O_5 в жидкую фазу не превышает 0,5—1 от. %. Полученная в ходе обезмагнивания пульпа в связи с изменением структуры осадка обладает значительно лучшими фильтрующими свойствами по сравнению с исходным фосфоритом: скорость фильтрации увеличивается в 6—10 раз в зависимости от природы фосфорита.

Проведенными лабораторными опытами установлено, что экстракция фосфорной кислоты из обезмагненного фосфорита с получением 25—30%-ной по P_2O_5 продукционной кислоты протекает интенсивнее, чем из исходных необогащенных фосфоритов, причем присутствие в концентрате 0,5—1,5% MgO не влияет на ход экстракции. Степень разложения составляет

95—98% с образованием осадков фосфогипса, фильтрующихся со скоростью 600—700 кг на м² фильтрующей поверхности в час, считая на сухой отмытый осадок (в пересчете на промышленные условия).

Показано экспериментально, что применение обезмагненного кингисеппского фосфорита в производстве двойного суперфосфата поточным методом приводит к существенному уменьшению (на 15—17%) расхода фосфорной кислоты, стабилизации процесса и устранению существующих технологических затруднений.

Разработан способ упаривания кислоты, полученной из обезмагненных фосфоритов до 45—55% P_2O_5 при дефторировании кислоты на 70%. Изучены условия выделения из магниевых растворов одноводного сульфата магния, магнийаммонийфосфата, а также осаждения из растворов гидроокиси магния с возвратом регенерированных жидкостей в промышленный водооборот.

Ведутся работы, представляющиеся весьма перспективными по предварительным данным, по комбинированию обезмагнивания руды и последующей ее флотацией с получением из бедных фосфоритов концентрата повышенного качества.

Внедренные и внедряемые процессы в промышленности

Многие разработанные на кафедре высокоэффективные процессы внедрены в промышленность, другие находятся в стадии внедрения, предпроектной подготовки или проектирования опытно-промышленных цехов и объектов. Впервые в СССР и со значительным опережением зарубежной техники более десяти лет тому назад было создано на Винницком химическом заводе производство концентрированной экстракционной фосфорной кислоты полугидратным методом. Постройка и успешная эксплуатация цеха на Винницком химзаводе, освоение и дальнейшее развитие процесса послужили толчком и стимулом для коренного усовершенствования применительно к разнообразным условиям производства фосфорной кислоты — основного продукта для получения фосфорных и сложных удобрений и кормовых фосфатов — во многих учреждениях (НИУИФ, УПИ и др.) и на разных предприятиях страны — Красноуральском медеплавильном комбинате, Воскресенском химическом, Волховском алюминиевом, Джамбулском суперфосфатном заводах и др. По этому методу производительность цехов возрастает при-

близительно на 40%, повышается эффективность вакуум-выпарных аппаратов при получении кислоты концентрации 50—55% P_2O_5 и снижаются удельные капитальные затраты на 20—30% при строительстве новых заводов фосфорных удобрений.

Одновременно с цехом экстракционной фосфорной кислоты полугидратным методом на Винницком химзаводе создано производство кормового монокальцийфосфата и усовершенствовано производство триполифосфата и пирофосфата натрия. Непрерывно совместно с химическим заводом им. Свердлова проводятся работы по совершенствованию разработанных и внедренных процессов. К ним относятся: развитие технико-экономических показателей и повышение производительности производств фосфорной кислоты, кормовых и технических фосфатов.

На Волховском алюминиевом заводе внедрены новые способы получения фосфорной кислоты полугидратным методом с изменением коммуницирования экстрактора, с применением купоросного масла и регулятора кристаллообразования. Внедрен способ получения двойного суперфосфата поточным методом с раздельным приготовлением пульпы для барабанной и распылительной сушилок и с введением сульфата кальция для стабилизации работы сушилок. Осуществлено гидроудаление полугидратного отвального осадка на расстояние 3—5 км со стабилизацией его, предотвращающей схватывание. Усовершенствованный вариант получения двойного суперфосфата подготавливается к внедрению и на Воскресенском п/о «Минудобрения». На этих обоих предприятиях внедрен процесс с возвратом слабых фторсодержащих кислот в экстракцию.

Осуществляется большая программа работ для Череповецкого химического завода, которому, в первую очередь, выданы материалы для стабилизации сухого удаления полугидрата сульфата кальция.

Работы кафедры способствовали налаживанию совместно с ПО «Азот», Гос. институтом азотной промышленности (ГИАП) и НИУИФом организации производства нитрофоски в стране по азотносернокислотному способу и существенному превышению первоначально запроектированной производительности первого цеха. Это было достигнуто в соответствии с результатами теоретических исследований, уменьшением на 30—40% применявшейся нормы азотной кислоты, что обеспечило получение продукта с урав-

новешенным отношением питательных веществ, исключение выделения окислов азота и оптимальную работу сушильных и других аппаратов. В настоящее время этот процесс используется на ряде предприятий — Новгородском, Ионавском и других.

На стадии проектирования находится способ азотнофосфорнокислотной переработки по циркуляционной схеме железистых фосфоритов, содержащих P_2O_5 от 15% с отношением $R_2O_3 : P_2O_5$ до 30%.

На основании научных исследований метода азотнокислотного разложения с вымораживанием нитрата кальция предложен ряд новых оригинальных технологических процессов, внедряемых в промышленности. В настоящее время результаты проведенных исследований использованы в выполненном проекте крупного промышленного предприятия производства сложных удобрений из апатитового концентрата. Выданы исходные данные на проектирование крупного промышленного производства кормовых продуктов.

Метод азотнокислотного разложения с вымораживанием нитрата кальция рассматривается проектными организациями (ЛенНИИГипрохимом, Чирчикским филиалом ГИАП и др.) как перспективный применительно к переработке бедных железистых и магнезиальных видов фосфоритов Каратау.

Результаты исследований по обезмагниванию доломитизированных фосфоритов имеют значение для комплексной переработки бедных фосфоритов и оценены для использования в различных аспектах: экстракции фосфорной кислоты и получения магнийаммонийфосфата, санитарной очистки выхлопных газов сернокислотных производств, получения сульфата магния и подготовки кингисеппского фосфорита для производства двойного суперфосфата.

ЛенНИИГипрохимом составлен проект и начато строительство опытно-промышленного цеха на Алмалыкском химическом заводе мощностью 36 тыс. т P_2O_5 по обезмагниванию бедной рядовой руды фосфорита Каратау, производству магнийаммонийфосфата и экстракционной фосфорной кислоты из обезмагненного продукта. Процесс принят также для проектирования типовой линии мощностью 140 тыс. т P_2O_5 в качестве опытного объекта с последующим использованием на ряде предприятий, создаваемых по плану большого (ТПК) Каратау.

Метод сернисто- и сернокислотного обезмагнивания кингисеппского кондиционного фосфоритного концентрата, не

говоря уже о некондиционных продуктах обогащения, принят в технических решениях проектируемого на п/о мощного цеха двойного суперфосфата. При предварительном удалении хотя бы 65—70% соединений магния это позволит сэкономить по крайней мере 15—17% фосфорной кислоты на производство двойного суперфосфата. Процесс имеет общеотраслевое и народнохозяйственное значение.

УДК 661.631

В. А. ЕРШОВ

КРАТКИЕ ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЙ КАФЕДРЫ ЭЛЕКТРОТЕРМИИ В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ ФОСФОРА

Кафедра технологии электротермических производств была основана в 1934 г. с целью подготовки специалистов для создавшейся в те годы электротермической промышленности. Организатором кафедры был профессор М. С. Максименко, ведущий специалист в области электротермической технологии.

В течении истекших лет кафедра принимала активное участие в становлении электротермической промышленности и создании науки об электротермических процессах.

В конце 60-х годов в нашей стране вступили в строй мощные заводы по производству фосфора. Кафедра не только готовила специалистов-технологов для нового для нашей страны производства, но и активно участвовала в научных исследованиях, необходимых для освоения технологии фосфора. Основными направлениями в этой области явилось исследование свойств фосфатного сырья Каратау, изучение кинетики восстановления фосфатокремнистых расплавов, разработка методов расчета параметров технологического процесса.

Начало исследований общих закономерностей, определяющих работу руднотермических печей, было положено на кафедре работами М. С. Максименко. Предложенная им классификация электротермических печей основана на физических особенностях процесса преобразования электрической энергии в тепловую. Соотношение выделенной энергии в дуговом разряде (P) и в проводнике, созданном шихтой и расплавом (q), было принято главной характеристикой про-

цесса. Поскольку величина P/q определяется физико-химическими свойствами шихты и расплава в классификации Максименко впервые подчеркивалась связь между электрическими и технологическими параметрами работы печи [1].

В последние годы на кафедре проводились работы по созданию принципов расчета руднотермических печей с мало выраженной дуговой проводимостью (т. е. $P<q$). К печам подобного типа относятся печи производства фосфора. На основе наблюдений за работой промышленных печей различной мощности было предложено разделить реакционное пространство печи на следующие зоны: *1* — зону твердофазных процессов; *2* — зону плавления; *3* — углеродистую зону; *4* — зону шлака и *5* — зону металла. При изучении процессов, проходящих в печи, возможно моделирование условий работы зоны, тогда как соблюдение условий моделирования всех зон одновременно невозможно [2].

Рассмотрение условий работы основной реакционной зоны — углеродистой — привело к выводу связи $U=CP^n$ известного соотношения, называемого формулой Микулинского [9]. При геометрическом подобии углеродистых зон $n=1/3$, а C — функция физико-химических параметров процесса, в частности электропроводности, размера реагирующих частиц, скорости химического взаимодействия:

$$C=(\psi q \beta r_0)^{1/6}\rho^{1/2},$$

где ψ — коэффициент;

q — удельный расход электроэнергии;

β — константа скорости химического превращения;

r_0 — начальный размер частиц кокса;

ρ — удельная электропроводность среды.

В связи с этим были проведены исследования и получены данные по скорости взаимодействия расплавов с углеродом в условиях фиксированной поверхности контакта фаз и вязкости расплавов, влиянию на вязкость температуры, составу расплава, содержанию примесей. Накопленный экспериментальный материал позволит в будущем рассчитывать параметры технологического режима по физико-химическим свойствам сырья [3, 4].

Исследование условий процесса обжига электродных масс в условиях работы самоспекающегося электрода фосфорной печи позволило выявить новые закономерности. Так например, оказалось, что линейная скорость коксования, т. е. формирования тела электрода, в несколько раз выше линей-

ной скорости его перепуска, что объясняется неоднородностью теплового поля и различной величиной температурного градиента в зоне коксования. Замеры изменения электропроводности электродных масс в зависимости от температуры показали, что она незначительна при отсутствии коксования и, следовательно, энергия, необходимая для нагрева массы и карбонизации связующего, может подводиться только в результате теплопроводности. Этот принципиально важный вывод приводит к требованию высокой теплопроводности углеродистого наполнителя. Действительно, массы с графитовыми добавками показали высокие эксплуатационные качества, особенно на печах большой мощности [5].

Изучение теплового режима работы электродов фосфорных печей показали особую роль металлического кожуха электрода в этом случае. Поскольку часто зона коксования на этих печах опускается ниже плит металл кожуха воспринимает на себя всю электрическую и механическую нагрузку. Расчеты показали, что токовая нагрузка распределяется равномерно между углеродистым телом электрода и его металлическим кожухом только при 800 °C [6]. Таким образом, только выше этой температуры сам электрод начинает работать как проводник.

Объем фосфора занимает ведущее место среди других электротермических продуктов, как в нашей стране, так и за рубежом. На кафедре исследовались вопросы, связанные с требованиями к сырью, его подготовкой, развитием побочных процессов и др. [7, 8].

В основу новых требований на сырье были положены требования к шихте, поступающей в печь на электротермическую переработку. Эти требования, обоснованные экономическими и технологическими условиями, сформированы таким образом, что могут быть применены раздельно к компонентам шихты — фосфориту и кварциту.

В связи с их универсальностью требования к качеству получили название «универсальных комплексных показателей» (УКП). В том случае, если фосфорит и кварцит соответствует УКП, то полученная шихта обеспечивает нормальный технологический режим. Ограничением для применения УКП является наличие карбонатов, гидратов, сланцевых включений. Поскольку эти соединения разрушаются в процессе обжига, применение УКП возможно только при термической подготовке сырья [7, 8]. Исследование процесса термической подготовки позволило получить параметры режима

обжига, доказать идентичность минералогического состава сырья после обжига [9].

При исследовании процесса механизма восстановления фосфора были получены методами масс-спектроскопии данные о присутствии PO и PO_2, давление которых существенно и кроме того зависит от давления кислорода. Это позволило предложить следующий механизм взаимодействия $Ca_3P_2O_8$ с углеродом:

1. $Ca_3P_2O_8 \rightarrow 3CaO + 2PO + 1{,}5O_2$.
2. $2PO + 2C \rightarrow P_2 + 2CO$.
3. $1{,}5O_2 + 3C \rightarrow 3CO$.

Предложенная схема позволяет объяснить известные экспериментальные факты, в частности ускоряющее влияние вакуума, влияние активности углеродистого материала, снижающего давление O_2, влияние поверхности восстановителя. Следует отметить, что другие известные схемы не позволяют без достаточных противоречий объяснить все имеющиеся данные о взаимодействии $Ca_3P_2O_8$ с углеродом.

Исследование продуктов восстановления методом ИКС показало вторичность реакций образования силикатов кальция в присутствии кремнезема. Состав и количество силикатов, так же как и свободной CaO, зависело от активности SiO_2. Следовательно, изложенная выше схема взаимодействия $Ca_3P_2O_8$ с углеродом справедлива и в присутствии SiO_2 при дополнении ее реакциями образования силикатов [10]. Такой вывод с одной стороны лишает кремнезем той исключительной роли, которая ему приписывалась ранее, когда считалось, что без него восстановление фосфата кальция идет лишь до фосфида, а с другой стороны, подчеркивает необходимость применения активных форм SiO_2 в промышленности.

В дальнейшем были исследованы скорость растворения кремнезема в фосфатокремнистом расплаве [9], вязкость и электропроводность расплавов [4], кинетика их взаимодействия с углеродом [11].

Развитие побочных процессов исследовалось с целью определения выхода фосфорного шлама и методов очистки сточных вод. Была показана тесная связь качества фосфора с качеством сырья, в частности, содержанием в нем влаги, окислов щелочных металлов [12]. Таким образом была еще раз показана важность процесса подготовки сырья.

Литература

1. Максименко М. С. Основы химической электротермии ГОНТИ. Л., 1937, 135 с.
2. Ершов В. А. Химия высокотемпературных процессов. Л., изд. ЛТИ, 1975, с. 49—56.
3. Козлов Г. В. Автореф. канд. дис. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1975.
4. Калядина С. А. Автореф. канд. дис. Л, ЛТИ им Ленсовета, 1977.
5. Троц А. А., Крылов В. Н., Соловейчик Э. Я. Разработка методов контроля электродных масс по их вязкости и технологическому опробованию. — ЖПХ № 8, 1968.
6. Николаев В. Н., Троц А. А. Фосфорная промышленность. Вып. 3. Изд. ЛенНИИГипрохим, 1977.
7. Электротермическая переработка фосфоритов Каратау. Под ред. Ершова В. А. Вып. V, труды ЛенНИИГипрохима, 1972.
8. Переработка фосфоритов Каратау. Под ред. Подина М. Е., Копылева Б. А., Белова В. Н., Ершова В. А. Л., «Химия», 1975, 272 с.
9. Качанова Е. А. Автореф. канд. дис. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
10. Гавриленко И. Б. Автореф. канд. дис. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
11. Прокшиц В. Н. Автореф. канд. дис. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1970.
12. Шиманский К. А. Автореф. канд. дис. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1977.

УДК 661.632.11:067.11

Н. Н. ТРЕУЩЕНКО, Б. А. КОПЫЛЕВ, Р. Г. ТРЕТЬЯКОВА, Г. В. БЕЛЬЧЕНКО, И. С. РАЙКОВА

ВЛИЯНИЕ ГИПСА НА ФИЛЬТРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ОБЕЗМАГНЕННЫХ ФОСФОРИТОВ

В настоящее время большое внимание уделяется разработке эффективного способа обезмагнивания доломитизированных фосфоритов как одного из условий широкого вовлечения их для производства удобрений. Известно, что в различных предложенных методах химического обезмагнивания образуются плохофильтрующиеся и нестабильные во времени пульпы [1—4].

С этой точки зрения наиболее перспективными являются сернокислотные методы обезмагнивания, при которых существенно изменяется состав твердой фазы, так как в процессе обезмагнивания карбонат кальция переходит в гипс, на поверхности которого происходит гетерокоагуляция мелких

частиц шлама. Это приводит к значительному ускорению фильтрации обезмагненных продуктов [4] по сравнению с фильтрацией исходного фосфорита. Однако в литературе отсутствуют сведения о роли жидкой фазы в процессе и свойствах составных частей фосфорита и гипса, а также по их взаимодействию между собой.

Ниже приводятся результаты исследования, имевшего своей целью определение влияния состава жидкой и твердой фаз на фильтрующие свойства гипса, образующегося взаимодействием растворов серной кислоты с кальцитом и доломитом как в отсутствие, так и в присутствии компонентов фосфорита (апатит, нерастворимый остаток, полуторные окислы).

Опыты проводили при температуре 90 °С и Ж:Т=4:1 применительно к схеме двухстадийной экстракции фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау с предварительным обезмагниванием их серной кислотой в растворах сульфата магния.

Навеску кальцита или доломита суспендировали в воде или солевом растворе и в течение 5—30 мин подавали стехиометрическое количество 92%-ной серной кислоты в расчете на содержание CO_2. Затем полученную пульпу расфильтровывали на фильтре Шотта № 1. Производительность фильтрации определяли по методике [1] при вакууме $0{,}8 \cdot 10^5$ Па и пересчитывали на промышленные условия.

Для изучения стабильности фильтрующих свойств осадков во времени пульпу после подачи серной кислоты дополнительно перемешивали в течение 0,5—2,5 ч.

На рис. 1 показано изменение во времени производительности фильтрации гипса из кальцита и доломита в водной среде (кривые *1*, *2*). С увеличением продолжительности взаимодействия с серной кислотой от 5 до 60 мин как кальцита, так и доломита, происходит резкое увеличение производительности фильтрации, что, очевидно, связано с формированием и ростом кристаллов гипса. Дальнейшее увеличение времени взаимодействия до 180 мин приводит к некоторому (относительно небольшому) увеличению производительности фильтрации гипса, полученного из кальцита, и уменьшению производительности для гипса, полученного из доломита. Очевидно это связано с тем, что при перемешивании пульпы наряду с ростом кристаллов происходит их дробление. Если в первый момент времени преобладающим является рост кристаллов, то при дальнейшем перемешивании пульпы дробление превышает рост и происходит или замед-

ление увеличения производительности фильтрации или даже некоторое снижение ее. Производительность фильтрации гипса из кальцита при увеличении продолжительности перемешивания от 60 до 180 мин увеличивается от 11800 до

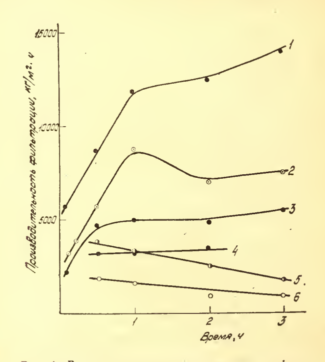


Рис. 1. Влияние времени перемешивания на фильтрующие свойства водных суспензий, обезмагненного фосфорита и его составляющих. Состав твердой фазы: *1* — гипс из кальцита; *2* — гипс из доломита; *3* — гипс из кальцита+н. о.; *4* — гипс из кальцита+н. о.+ +апатит; *5* — гипс из доломита+н. о.+апатит; *6* — природный обезмагненный фосфорит

13800 кг/м^2·ч, а для гипса из доломита уменьшается от 8800 до 7500 кг/м^2·ч. Образование в последнем случае раствора сульфата магния с повышенной вязкостью препятствует дальнейшему росту кристаллов и преобладающему значению их дробления.

Известно [5], что основное влияние на фильтрующие свойства фосфоритов оказывает присутствие илистых час-

тиц кремнезема, образующих гелеобразную структуру. Производительность фильтрации нерастворимого остатка (н. о.) с содержанием до 85—90% SiO_2, полученного азотнокислотным разложением фосфорита, из водной суспензии при 90 °C и Ж : Т=4 : 1 составляет 250 кг/м²·ч.

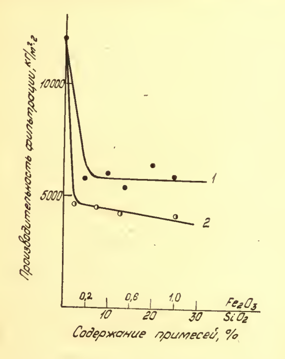


Рис. 2. Влияние содержания примесей на фильтрующие свойства гипса: *1* — н. о.; *2* — фосфат железа

Добавка н. о. к водной суспензии кальцита перед подачей серной кислоты изменяет фильтрующие свойства твердой фазы (см. рис. 1, кривая *3*). Производительность фильтрации уменьшается с 12000 кг/м²·ч для чистого гипса до 5000—6000 кг/м²·ч в присутствии 5—25% н.о. (рис. 2). При этом в пределах изученных концентрационных (до 25% н. о.) и временных (до 180 мин) параметров фильтрующие свойства смеси гипса и н. о. не меняются. Производительность фильтрации н. о. в присутствии гипса увеличивается в 20—25 раз.

Введение в реакционную массу фосфата железа (до 1,5% Fe_2O_3, соответственно его количеству в фосфорите) при осаждении гипса из кальцита приводит к снижению производительности фильтрации гипса от 12000 до 4000—5000 кг/м²·ч, остающейся постоянной во времени в пределах изученных концентраций (см. рис. 2).

Уменьшение производительности фильтрации гипса в присутствии фосфата железа объясняется плохими фильтрующими свойствами последнего (из водной суспензии при 90 °C и Ж:Т=4:1 фосфат железа фильтруется с производительностью 450 кг/м²·ч).

Производительность фильтрации смеси компонентов, имитирующей состав обезмагненного фосфорита (65% апатита, 15% н. о., 20% гипса из кальцита), составляет 3000 кг/м²·ч, что значительно ниже производительности фильтрации чистого гипса, но ~ в 10 раз выше скорости фильтрации необогащенного фосфорита (см. рис. 1, кривая *4*). Фильтрующие свойства осадков в этих условиях остаются постоянными в пределах изменения времени обработки до 180 мин.

В то же время замена в исходной модельной смеси кальцита на доломит приводит при обработке ее водной суспензии серной кислотой к образованию пульпы, фильтрующие свойства которой менее стабильны и изменяются во времени. Очевидно это связано с изменением состава жидкой фазы суспензии, представляющей собой в данном случае 5—7%-ный раствор сульфата магния. Производительность фильтрации твердой фазы в 5—7%-ном растворе сульфата магния через 30 мин составляет 2000 кг/м²·ч, а через 180 мин уменьшается до 1000 кг/м²·ч (см. рис. 1, кривая *5*). Аналогичная картина наблюдалась также при сернокислотном обезмагнивании природных фосфоритов [4].

Как указывалось выше, ухудшение во времени фильтрующих свойств гипса в 5—7%-ном растворе сульфата магния связано с уменьшением размеров кристаллов гипса вследствие их дробления, что в свою очередь обусловливает десорбцию с поверхности кристаллов тонкодисперсных частиц шлама.

Кристаллы гипса, полученные при сернокислотном разложении кальцита в водной среде, т. е. в отсутствие других электролитов, по форме близки к изометрической (b=10—20 мкм, l=35 мкм). При разложении доломита в водной суспензии в результате образования 5—7%-ного раствора сульфата магния образуются более вытянутые кристаллы

гипса (b=7—18 мкм, l=100—140 мкм). С увеличением концентрации раствора до 20—25% $MgSO_4$ выделяющиеся кристаллы гипса имеют ширину 3—7 мкм, длину до 100 мкм.

Производительность фильтрации гипса, полученного из кальцита в 5%-ном растворе сульфата магния (рис. 3),

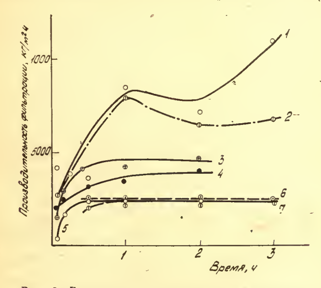


Рис. 3. Влияние продолжительности перемешивания на фильтрующие свойства солевых суспензий обезмагниеиного фосфорита и его составляющих. Состав твердой фазы при концентрации раствора сульфата магния, %: *1* — гипс из кальцита+5; *2* — гипс из доломита+5; *3* — гипс из доломита+10; *4* — гипс из доломита+15; *5* — гипс из доломита+20; *6* — природный фосфорит+20; *7* — модельный фосфорит+20

в 1,5 раза меньше, чем в водной суспензии, и близка к производительности фильтрации гипса из доломита (8500—8800 кг/м²·ч). В более вязких растворах сульфата магния концентрацией 15—25% производительность фильтрации гипса уменьшается в 3—4 раза по сравнению с водной суспензией. Причем в этих условиях осадки более стабильны по фильтрующим свойствам, что может быть объяснено образованием с самого начала процесса (через 30 мин) более мелких кристаллов гипса, размер которых не меняется при домешивании.

Стабилизирующие свойства концентрированных растворов сульфата магния на осадки свежеосажденного гипса проявляются также по отношению к другим компонентам в твердом осадке. Так, при обработке серной кислотой модельного фосфорита (апатит+доломит+н. о.) в 20%-ном растворе сульфата магния производительность фильтрации осадков уже через 60 мин выше, чем при обработке в водной суспензии и составляет 2400 кг/м^2·ч.

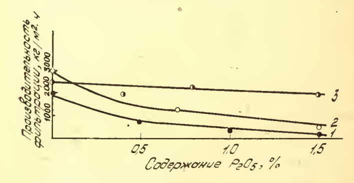


Рис. 4. Влияиие содержаиия P_2O_5 в жидкой фазе иа производительиость фильтрации модельиого фосфорита. Состав жидкой фазы: *1* — вода; *2* — 5%-ный раствор $MgSO_4$; *3* — 20%-ный $MgSO_4$

Экспериментальные данные, полученные на модельных образцах (рис. 3), полностью согласуются с данными, полученными в процессе фильтрации обезмагненных природных фосфоритов в концентрированных растворах сульфата магния. При этом производительность фильтрации обезмагненного фосфорита составляет 2500 кг/м^2·ч и не меняется во времени.

Введение P_2O_5 в жидкую фазу (до 1,5% P_2O_5 в виде мономагнийфосфата) как в водной суспензии, так и в 5%-ном растворе сульфата магния приводит к значительному уменьшению производительности фильтрации модельного фосфорита. В водной суспензии она уменьшается от 2000 до 250 кг/м^2·ч, а в 5%-ном растворе сульфата магния — от 3000 до 500 кг/м^2·ч. Это можно объяснить выделением мелкодисперсного осадка димагнийфосфата. В 20%-ном растворе сульфата магния производительность фильтрации практически не зависит от содержания P_2O_5 в растворе и составляет

2000—2500 кг/м²·ч. Из этого можно заключить, что стабилизирующее действие концентрированных растворов сказывается не только по отношению к сульфату кальция и нерастворимому осадку, но и подавляет диспергирующее влияние фосфат-ионов на кристаллы гипса и частицы нерастворимого остатка.

Полученные данные по влиянию состава твердой и жидкой фаз на фильтрующие свойства осадков указывают на определяющую роль гипса (в количестве до 25%) и на стабилизирующее (коагулирующее) значение концентрированных растворов сульфата магния при фильтрации обезмагненных фосфоритов.

Присутствие кристаллов гипса в обезмагненном фосфорите позволяет увеличить производительность фильтрации по сравнению с исходным фосфоритом ~ в 10 раз за счет адсорбции мелкодисперсных илистых частиц на поверхности кристаллов гипса.

Замена водной среды на концентрированные растворы сульфата магния благодаря стабилизирующему действию их на сульфат кальция и нерастворимый осадок, а также предотвращению отрицательного влияния P_2O_5 позволяет обеспечить неизменность фильтрующих свойств осадков во времени.

Литература

1. Позин М. Е., Жильцова Д. Ф., Никандров И. С. — В кн.: Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Под ред. М. Е. Позина и Б. А. Копылева. Л., «Химия», 1970, с. 138—147.

2. Савинова К. И. Автореф. канд. дис. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1974, с. 23.

3. Черный Л. М. — В кн.: Труды совещания по теории и практике флотационного обогащения. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 147—158.

4. Третьякова Р. Г., Трещенко Н. Н., Копылев Б. А. и др. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Сборник трудов ЛТИ им. Ленсовета, вып. 5, Л., 1976, с. 145—147.

5. Нутфитдинов Р. Н., Копылев Б. А., Позин М. Е. — ЖПХ, 1972, т. 45, № 10, с. 2144—2148.

УДК 541.8:(546.46.226+546.226—325+546.185—325+546.12)

Л. В. КОСТЫЛЕВА, З. Н. БАРАНОВИЧ *

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $MgSO_4$—H_2SO_4—H_3PO_4—H_2O ПРИ 60 °С

Использование в технологии получения экстракционной фосфорной кислоты магнийсодержащего сырья требует знания закономерностей растворения соединений магния в смесях серной и фосфорной кислот в широком интервале концентрационных и температурных условий. В литературе данных по исследованию четверной системы $MgSO_4$—H_2SO_4—H_3PO_4—H_2O практически нет. Система MgO—P_2O_5—H_2O при 25, 80, 130 °С и концентрации P_2O_5 0,05÷70 мас. % рассмотрена в работе [1]. В зависимости от концентрации P_2O_5 в твердую фазу выпадает либо мономагнийфосфат и его гидраты, либо димагнийфосфат. В работах [2, 3] изучение растворимости сульфата магния в системе $MgSO_4$—H_2SO_4—H_2O при 0, 25, 30, 50 °С велось путем введения в раствор серной кислоты возрастающей концентрации гепта-, гекса-, пента-, моногидратов $MgSO_4$. С повышением температуры или содержания серной кислоты наблюдается обезвоживание кристаллогидратов сульфата магния от гепта- до моногидрата. Безводный сульфат магния не выделяется даже при доведении концентрации серной кислоты в растворе ~ до 86 мас. % или при повышении температуры до 100 °С [3]. Влияние введения четвертого компонента в систему $MgSO_4$—H_2SO_4—H_2O на растворимость сульфата магния изучено только при использовании борной кислоты при температурах 0, 12, 25, 50 °С. Приведенные данные показывают, что прибавление борной кислоты к равновесным растворам $MgSO_4$ в серной кислоте уменьшает его растворимость, но не изменяет его гидратность [4, 5]. В этом плане заслуживает внимания рассмотрение замены H_3BO_3 на H_3PO_4 на растворимость сульфата магния в системе $MgSO_4$—H_2SO_4—H_2O.

Растворимость в системе $MgSO_4$—H_2SO_4—H_3PO_4—H_2O при 60 °С изучалась изотермическим методом [6] в диапазоне изменения концентрации серной кислоты от 0 до

* Работа выполнена под руководством проф. Л. Я. Терещенко и канд. техн. наук В. П. Панова.

60 мас. %, фосфорной от 0 до 75 мас. %. Методика изучения растворимости заключалась в том, что в растворы серной кислоты разной концентрации при температуре 60 °С вводили безводный сульфат магния до насыщения. Раствор перемешивали до установления равновесия в течение 20—24 часов. Установление равновесия контролировали по содержанию сульфата магния в жидкой фазе. Равновесие считалось достигнутым, если концентрация сульфата магния не изменялась в течение 4—6 часов. Жидкую фазу отделяли на фильтре Шотта № 3 и анализировали на содержание сульфата магния и серной кислоты по стандартным методикам [7]. Твердую фазу промывали спиртом, сушили на воздухе и определяли состав кристаллогидрата сульфата магния аналитически.

К полученной равновесной тройной системе $MgSO_4$—H_2SO_4—H_2O при 60 °С добавляли определенное количество фосфорной кислоты и выдерживали систему до установления нового равновесия. Контроль за установлением равновесия осуществляли также по содержанию сульфата магния в растворе. Жидкую и твердую фазы анализировали на содержание MgO, SO_3, P_2O_5 по стандартным методикам [7, 8].

Результаты исследования показали отсутствие фосфатов магния в твердой фазе в изученном диапазоне изменения концентраций компонентов четверной системы. Данные, представленные в таблице, свидетельствуют о высаливающем действии фосфорной кислоты на сульфат магния. Так, замена воды на фосфорную кислоту до ее содержания в растворе 11,5 мас. % при концентрации серной кислоты 17,6 мас. % приводит к уменьшению растворимости сульфата магния в 1,2 раза. Следует отметить, что при равной суммарной концентрации серной и фосфорной кислот растворимость сульфата магния тем ниже, чем больше доля серной кислоты. При суммарной концентрации кислот 50—70 мас. % содержание окиси магния в растворе не превышает 1—4 мас. %.

Полученные экспериментальные данные по растворимости в системе $MgSO_4$—H_2SO_4—H_3PO_4—H_2O пересчитаны на 100 г безводной части системы и нанесены на треугольную диаграмму, где также указаны линии равного содержания воды (в г) в равновесных растворах на 100 г безводной части системы (рисунок). Высаливающее действие фосфорной кислоты на сульфат магния зависит от концентрации серной кислоты в исходной тройной системе $MgSO_4$—

Таблица

Результаты исследования растворимости сульфата магния в системе $MgSO_4—H_2SO_4—H_3PO_4—H_2O$ при 60 °С

Состав равновесного раствора, мас. %			Твердая фаза
$MgSO_4$	H_3PO_4	H_2SO_4	
2,1	0	60,5	$MgSO_4 \cdot H_2O$
1,9	10,2	53,9	
1,7	27,0	43,8	
1,4	33,7	38,0	$MgSO_4 \cdot H_2O$
9,2	0	42,6	$MgSO_4 \cdot H_2O$
7,6	4,8	33,8	
7,0	8,7	31,1	
6,5	13,9	28,4	
6,0	15,8	27,8	$MgSO_4 \cdot H_2O$
5,9	25,2	23,6	
5,4	29,5	22,2	
4,2	37,7	19,2	
4,0	39,4	19,5	
3,4	46,2	16,3	$MgSO_2 \cdot H_2O$
3,0	55,8	11,9	
2,7	66,0	5,6	
26,6	0	20,0	$MgSO_4 \cdot H_2O$
24,0	5,8	18,6	
21,8	11,5	17,6	
20,0	16,2	16,3	$MgSO_4 \cdot 2H_2O$
17,8	20,4	15,3	
16,8	25,4	13,2	$MgSO_4 \cdot H_2O$
16,0	29,4	13,1	
14,2	31,6	13,5	
13,8	38,7	10,6	
12,1	44,6	8,9	
10,9	47,9	8,6	$MgSO_4 \cdot H_2O$
10,3	51,5	7,6	
9,5	54,2	7,4	
8,3	58,5	6,2	
7,0	60,7	6,0	
6,1	66,1	4,1	
5,1	70,4	3,2	$MgSO_4 \cdot H_2O$
4,0	73,4	2,8	
3,5	76,6	0,5	
29,7	0	11,7	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
27,0	12,5	11,1	
23,0	24,4	9,0	$MgSO_4 \cdot 3H_2O$
13,6	48,3	6,7	$MgSO_4 \cdot H_2O$
11,7	53,2	6,2	
9,3	62,2	5,2	$MgSO_4 \cdot H_2O$
7,1	68,3	4,2	
5,7	72,8	3,5	$MgSO_4 \cdot H_2O$

—H_2SO_4—H_2O, что особенно отчетливо можно проследить по диаграмме.

Из растворов, отвечающих по составу кривым *1*, *2*, в твердую фазу выпадает сульфат магния в виде моногидрата, представляющего собой мельчайшие кристаллики, не имеющие определенной формы, но обладающего достаточной плотностью и быстро оседающего даже в растворах с высокой плотностью и вязкостью. Из тройной системы $MgSO_4$—H_2SO_4—H_2O с концентрацией серной кислоты 11,7 и 20 мас. % (кривые *3*, *4*) в твердую фазу выпадает гексагидрат сульфата магния, а по мере добавления фосфорной кислоты вместе с высаливанием сульфата магния наблюдается его обезвоживание.

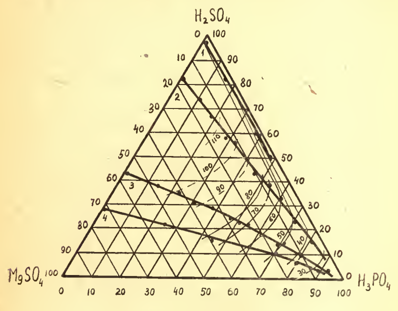


Рис. Кривые растворимости в системе $MgSO_4$—H_2SO_4—H_3PO_4—H_2O при 60 °С: *1* — 60,5 мас. % H_2SO_4; *2* — 42,6 мас. % H_2SO_4; *3* — 20,0 мас. % H_2SO_4; *4* — 11,7 мас. % H_2SO_4 в исходной тройной системе $MgSO_4$—H_2SO_4—H_2O

Приведенная диаграмма позволяет рассчитывать состав равновесных растворов изученной четверной системы, находящихся в равновесии с одноводным сульфатом магния.

Литература

1. Белопольский А. П., Шпунт С. Я., Шульгина М. Н.— ЖПХ, 1950, т. 23, № 8, с. 823; 1951, т. 24, № 4, с. 404; 1954, т. 27, № 4, с. 391.

2. Наймушиаа Р. Ф. — В ки.: Металлургическая и химическая промышлеииость Казахстаиа, № 4, Алма-Ата, 1959, с. 95—97.

3. Próceeding of the Indian Academy of Sciences. VoL. VII Section A, No 1—6, 1938.

4. Наймушина Р. Ф. — В ки.: Химия и химическая техиология, Алма-Ата, 1963, с. 92—93.

5. Наймушииа Р. Ф. Труды института химичеекнх иаук. АН Каз. ССР, 1964, т. 10, с. 167—169.

6. Аиосов В. Я., Озеров М. И., Бурмистрова Н. П. и др. Пособие к практическим заиятиям по физико-химическому аиализу. Изд-во Казанского иистнтута, 1969, с. 50.

7. Hildebrand S. P., Reiley C. N. Anal. Chem., 29, 258, 1957.

8. Кельмаи Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы аиализа при коитроле производства сериой кислоты и фосфориых удобрсний. М., Госхимиздат, 1963, с. 351.

УДК 661.632.17

М. В. ЖДАНОВА, М. В. УРЕЦКАЯ, Б. Д. ГУЛЛЕР

ТОПОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АПАТИТА С РАСТВОРАМИ СИСТЕМЫ $MgSO_4$—H_3PO_4—H_2O

В процессах кислотной переработки магнийсодержащих фосфоритов необходимо учитывать влияние примесей на полноту вскрытия природного фосфата и кристаллизацию образующихся твердых фаз. В частности, при получении двойного суперфосфата и экстракционной фосфорной кислоты существенное влияние оказывают примеси соединений магния, полуторных окислов, серной кислоты. Примесь последней в фосфорной кислоте может оказывать как положительное (за счет увеличения активности водородных ионов), так и отрицательное (вследствие осаждения сульфата кальция на зернах природного фосфата) влияние.

Данные исследования топохимических особенностей взаимодействия апатитового концентрата со смесями фосфорной и серной кислот применительно к производству простого [1, 2] и двойного суперфосфата [3, 4] показали, что при обработке апатита фосфорнокислотными растворами концентрации 30—60% P_2O_5, содержащими 0,35—4% H_2SO_4, крис-

таллизирующийся сульфат кальция образует на зернах фосфата шламовые покровы различной плотности. Наиболее плотные сульфатные покровы, сформированные из компактно расположенных, ориентированных перпендикулярно к поверхности зерна, мелких (менее 3 мкм) кристаллов сульфата кальция, образуются при использовании растворов, содержащих более 50% P_2O_5 и 1,5% H_2SO_4.

Примесь сульфат-иона в экстракционной фосфорной кислоте может быть представлена не только свободной серной кислотой. Например, при получении экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов, содержащих более 1% MgO, мольное отношение MgO/SO_3 в продукционной кислоте, как правило, больше или близко к 1. В связи с этим представляет интерес оценить влияние добавок сульфата магния в фосфорнокислотные растворы на топохимию взаимодействия их с природными фосфатами.

Ниже приведены результаты исследования процесса разложения апатитового концентрата (фракция с размером частиц более 100 мкм) модельными фосфорнокислотными растворами концентрации 33—55% P_2O_5, содержащими от 1 до 8% сульфата магния. Визуальное наблюдение за растворением зерен апатитового концентрата осуществляли ~ при 25 °С с использованием специальных кювет, установленных на предметном стекле микроскопа МИН-10 [3]. Продолжительность опытов составляла не менее 24 час.

Результаты исследований показали, что при обработке апатита фосфорнокислотными растворами, содержащими сульфат магния, как и при использовании растворов системы H_3PO_4—H_2SO_4—H_2O [3, 4], первой кристаллизующейся фазой является малорастворимый сульфат кальция, выделяющийся (в зависимости от состава исходных растворов) в виде полугидрата или дигидрата. При этом формирование его кристаллов происходит как в объеме жидкой фазы, так и на поверхности зерен апатита с образованием шламовых покровов различной структуры и плотности. Появление сульфатных покровов наблюдали обычно через 1—5 мин после смешения реагентов. Размеры кристаллов сульфата кальция изменялись во времени, причем их наиболее интенсивный рост отмечен в первые 20—30 мин, а через 10—20 час практически прекращается.

Представленные в таблице результаты наблюдений о характере шламовых покрытий на зернах апатита показывают, что их структура и плотность определяются составом исход-

4*

Таблица

Характеристика кристаллов сульфата кальция и состояния поверхности зерен апатита при взаимодействии их с фосфорнокислотными растворами, содержащими примеси сульфата магния

№ опыта	Содержание в растворе, мас. %		Характеристика поверхности зерен апатита и кристаллов сульфата кальция, выделяющихся в объеме жидкой фазы (мкм) и на поверхности зерен апатита					
	P_2O_5	$MgSO_4$	характеристика шламового покрытия	$l_т$	$l_ж$	характеристика шламового покрытия	$l_т$	$l_ж$
1	33	1,0	Отсутствует, видны фигуры травления	—	—	Зерна апатита растворились	—	—
2	33	3,1	Рыхлое, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	20—40	60—110	Рыхлое, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	до 50	90—140
3	33	8,2	То же	10—15	50—60	То же	до 45	50—120
4	50	0,5	Рыхлое, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	8—12	до 25	Рыхлое, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	20—25	40—60
5	51	2,1	Более плотное, чем в оп. 4, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	8—10	10	Более плотное, чем в оп. 4, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	10—15	15—25
6	50	3,8	Плотное, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	1—3	8—12	Плотное, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	1—3	8—16
7	50	8,4	Очень плотное, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	1	40—80	Очень плотное, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	1	40—80
8	56	0,4	Рыхлое из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	12—16	4—16	Рыхлое, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	12—16	16—30
0	55	1,3	Более плотное, чем в оп. 8, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	10—12	16—20	Более плотное, чем в оп. 8, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	10—12	40—50
10	55	2,0	Плотное, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	3—5	1	Плотное, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	8	40—50
11	56	4,3	Очень плотное, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	1	20—30	Очень плотное, из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	1	30—40

ных растворов. Так, при обработке фосфата растворами, содержащими 33% P_2O_5 и 1% сульфата магния (опыт 1), имеет место лишь растворение зерен апатита, а кристаллизация сульфата кальция не происходит вследствие достаточно высокой растворимости его в растворах фосфорной кислоты указанной концентрации.

Смешение апатита с растворами той же концентрации, содержащими от 3,1 до 8% сульфата магния, сопровождается кристаллизацией гипса как в объеме жидкой фазы, так и на поверхности зерен фосфорита. При этом, независимо от содержания сульфата магния в исходном растворе, размеры кристаллов гипса, выделяющихся на поверхности зерен фосфорита (длина кристаллов — $l_т$) существенно меньше, чем размеры кристаллов в жидкой фазе (длина кристаллов — $l_ж$): через один час после смешения $l_т$ и $l_ж$ составляют 50—110 и 10—30 мкм соответственно.

В таких растворах образуется рыхлый, легкопроницаемый для кислоты покров из кристаллов, ориентированных в различных направлениях относительно поверхности зерна. Аналогичные данные [5] были получены ранее при использовании растворов, содержащих 30—35% P_2O_5 и от 1,5 до 4% свободной серной кислоты.

В растворах фосфорной кислоты концентрации 50—51% P_2O_5 шламовый покров на зернах апатита образован кристаллами полугидрата сульфата кальция, а его структура определяется содержанием сульфата магния в исходном растворе. Так, при концентрации 0,5—2% $MgSO_4$ на поверхности зерен образуется рыхлый покров, сформированный кристаллами длиной ($l_т$) 8—12 мкм. Увеличение содержания сульфата магния в растворе до 3,8% приводит к выделению на поверхности зерен апатита игольчатых кристаллов полугидрата длиной не более 3 мкм, образующих упорядоченное плотное покрытие (рис. 1). Дальнейшее повышение концентрации сульфата магния до 8,4% вызывает еще большее уменьшение величины кристаллов и определение их размеров затруднено даже при 400-кратном увеличении. Такие кристаллы образуют покров высокой плотности (рис. 2), вследствие чего зерна апатита практически не растворяются.

С увеличением концентрации фосфорной кислоты в растворе до 55% P_2O_5 образование рыхлых, легкопроницаемых покровов наблюдается при значительно меньшем содержании сульфата магния, не превышающем 1,3% (т. е. около 1% в пересчете на H_2SO_4). Следует отметить, что в растворах,

содержащих свободную серную кислоту, предельная концентрация последней при том же содержании P_2O_5 также составляет около 1% [5, 6].

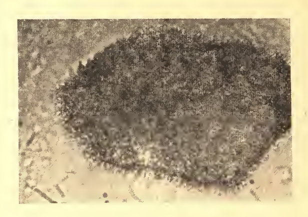


Рис. 1. Зерно апатита через 60 мин после обработки его растворами, содержащими 51% P_2O_5 и 2,1% $MgSO_4$



Рис. 2. Зерно апатита через 60 мин после обработки его растворами, содержащими 50% P_2O_5 и 8,4% $MgSO_4$. Увеличение 400

Таким образом, результаты исследования топохимического взаимодействия апатита с фосфорнокислотными растворами, содержащими сульфат магния, показывают, что примесь последнего, так же, как примесь свободной серной кислоты, может в определенных условиях приводить к образованию шламовых покровов на реагирующих зернах природного фосфата. Наиболее плотные покровы формируются в концентрированых (более 50% P_2O_5) растворах, содержащих более 1% сульфата магния.

Литература

1. Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б. Суперфосфат. Физико-химические основы. М., Госхимиздат, 1958, с. 272.
2. Позин М. Е., Копылев Б. А., Варшавский В. Л. Труды ЛТИ им. Ленсовета, 1956.
3. Позин М. Е., Копылев Б. А., Ефремов И. Ф., Варшавский В. Л., Маркович А. С. — «Коллоидн. журнал», 1965, т. 27, № 4, с. 593.
4. Соколова М. Б., Ждаиова М. В., Варшавский В. Л. Тезисы докладов 4-й Всесоюзиой коифереиции. Физико-химическое исследоваиие фосфоритов. Миiск, 1976, с. 273.
5. Соколова М. Е., Позин М. Е., Варшавский В. Л., Ждаиова М. В. Межвузовский сборник «Технология минеральных удобрений», Л., 1977.

УДК 661.632.2:661.634.2

Р. Ю. ЗИНЮК, М. А. ШАПКИН, В. П. БАБИКОВ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СМЕШЕНИЯ КИНГИСЕППСКОГО ФОСФОРИТА И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Стадия смешения природных фосфатов и фосфорной кислоты — одна из основных операций при получении двойного суперфосфата и экстракционной фосфорной кислоты [1—3] — сопровождается химическими реакциями, изменением составов жидких и твердых фаз систем и соответствующим фазовым распределением компонентов фосфатного сырья. Имеющиеся в литературе данные по взаимодействию указанных реагентов [1—3], позволяют охарактеризовать систему лишь через 5 и более минут, в то время как легкоразложимые природные фосфаты (к ним относится и фосфорит Кингисеппского месторождения) достаточно интенсивно растворяются в фосфорной кислоте уже на начальном этапе смешения.

Ниже приводятся результаты исследования по взаимодействию кингисеппского фосфорита и фосфорной кислоты при смешении реагентов в течение 15—120 с. Для экспериментов на установке, изображенной на рис. 1, использовали домолотую фосфоритную муку, содержащую (в мас. %): P_2O_5 — 28,5; CaO — 41,5; MgO — 2,9; Fe_2O_3 — 1,4; Al_2O_3 — 0,1 и 2,8 фтора, а также разбавленную термическую и экстракци-

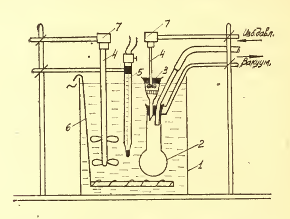


Рис. 1. Схема лабораторной установки: *1* — термостат; *2* — колба для отбора жидкой фазы; *3* — реактор; *4* — мешалка; *5* — термометр; *6* — нагреватель; *7* — электромоторы

онную фосфорную кислоту. Последняя была получена полугидратным методом [1, 2] на Волховском алюминиемом заводе и имела следующий состав (в мас. %): P_2O_5 — 35,0; F — 1,9; CaO — 0,11; SO_3 — 0,8; MgO — 0,18; Fe_2O_3 — 0,44. Отбор жидкой фазы, которую анализировали на содержание свободной фосфорной кислоты (в пересчете на $P_2O_{5\,своб}$) и фосфатов кальция и магния (по CaO и MgO) известными методами [4], осуществляли путем подключения вакуума в течение 2—5 с. Кроме того, используя данные о концентрации $P_2O_{5\,своб}$ в образующихся суспензиях и результаты материального баланса процесса смешения, оценивали распределение соединений магния по фазам.

Сведения, относящиеся к экспериментам с термической фосфорной кислотой, приведены в таблице. О разложении составных частей фосфорита можно судить по изменению

свободных кислотностей жидкой фазы и пульпы. Характерным признаком разложения является уменьшение содержания $P_2O_{5\,своб}$ во времени. При этом увеличение нормы фосфорной кислоты способствует более интенсивному вскрытию фосфата. Что касается температуры, то для фосфорных кислот, содержащих 30% P_2O_5, ее увеличение приводит к росту $P_2O_{5\,своб}$ в пульпе и жидкой фазе, что свидетельствует о понижении скорости процесса разложения с повышением температуры от 50 до 75 °С во всем изученном интервале времени смешения. Для кислот, содержащих 36% P_2O_5, этот факт в основном проявляется в первоначальный момент смешения. Затем (при взаимодействии в течение 60 и 120 с) картина меняется и меньшее содержание $P_2O_{5\,своб}$ характерно в большинстве случаев для пульпы и жидкой фазы, полученных при 75 °С. Из данных, приведенных в таблице, следует также, что при норме фосфорной кислоты, равной 150% от стехиометрии, более полное разложение фосфорита достигается при использовании фосфорной кислоты концентрации 30% P_2O_5. При этом разности по содержанию $P_2O_{5\,своб}$ по сравнению с применением фосфорной кислоты с 36% P_2O_5 составляют 1,6—5,5% (в среднем 3,6%). Для нормы 90% и температуры 50 °С указанная закономерность сохраняется, однако она выражена менее ярко. Величина разностей содержания $P_2O_{5\,своб}$ составляет 0,3—1,2% (в среднем 0,7%). При 75 °С и норме 90%, наоборот, более значительное разложение наблюдается для фосфорных кислот с 36% P_2O_5 (сопоставление V и VII серий экспериментов).

Таблица

Смешение фосфорита и термической фосфорной кислоты

Время взаимодействия, с	Содержание в жидкой фазе, мас. %			Концентрация $P_2O_{5\,своб}$ в суспензии, мас. %	Доля MgO, перешедшей в жидкую фазу (от введенной)
	$P_2O_{5\,своб}$	CaO	MgO		
1	2	3	4	5	6
I. Норма кислоты — 90% от стехиометрии; концентрация — 30% P_2O_5; температура — 50 °С					
15	21,6	2,60	0,45	15,1	0,42
30	20,8	2,80	0,58	14,1	0,52
60	18,9	3,20	0,62	12,3	0,54
120	17,2	3,74	0,48	10,4	0,39

1	2	3	4	5	6
II. Норма кислоты — 150%; концентрация — 30% P_2O_5; температура — 50 °C					
15	22,6	2,86	0,85	19,0	0,82
30	22,0	3,50	1,00	16,1	0,84
60	19,5	3,75	1,17	13,6	0,94
120	18,0	4,30	0,79	11,9	0,60
III. Норма кислоты — 90%; концентрация — 36% P_2O_5; температура — 50 °C					
15	22,1	2,57	0,52	16,1	0,50
30	21,4	2,88	0,68	14,8	0,62
60	19,2	3,36	0,60	12,7	0,53
120	18,4	3,76	0,58	11,6	0,48
IV. Норма кислоты — 150%; концентрация — 36% P_2O_5; температура — 50 °C					
15	26,8	3,01	0,90	22,6	0,89
30	25,6	3,24	1,01	21,6	0,96
60	22,6	3,64	0,81	17,5	0,73
120	22,8	4,32	0,81	16,9	0,66
V. Норма кислоты — 90%; концентрация — 30% P_2O_5; температура — 75 °C					
15	26,3	2,70	0,46	18,8	0,46
30	24,1	3,30	0,61	16,6	0,57
60	21,0	3,68	0,70	14,1	0,63
120	19,8	4,09	0,50	12,2	0,42
VI. Норма кислоты — 150%, концентрация — 30% P_2O_5; температура — 75 °C					
15	27,0	3,62	0,94	20,1	0,80
30	23,7	4,06	1,15	16,6	0,92
60	22,0	4,20	1,20	15,2	0,95
120	20,0	5,63	1,01	11,4	0,66
VII. Норма кислоты — 90%; концентрация — 36% P_2O_5; температура — 75 °C					
15	26,0	2,77	0,61	18,2	0,57
30	24,5	3,34	0,82	15,1	0,67
60	21,4	4,10	0,78	12,3	0,60
120	19,3	4,45	0,66	10,7	0,50
VIII. Норма кислоты — 150%; концентрация — 36% P_2O_5; температура — 75 °C					
15	29,4	3,54	0,84	23,6	0,78
30	28,2	4,22	1,24	20,4	1,00
60	26,2	4,88	1,20	16,8	0,90
120	22,2	4,94	1,09	13,7	0,78

Объясняя достаточно сложные кинетические закономерности вскрытия фосфатного сырья, следует исходить из ряда противоположно влияющих на этот процесс факторов, к которым можно отнести, например, изменение активности водородных ионов с изменением концентрации кислоты и температуры реакционной суспензии [5], изменение вязкости суперфосфатной пульпы в зависимости от указанных факторов, а также изменение массового соотношения фаз при варьировании нормой и концентрацией. Отмеченные факторы определяют кинетические и диффузионные процессы, протекающие при смешении фосфорной кислоты с природным фосфатом, а, следовательно, и растворение последнего. О разложении фосфорита свидетельствует и увеличение содержания CaO в жидкой фазе пульпы по времени.

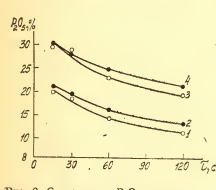


Рис. 2. Содержание $P_2O_{5своб}$ в пульпе (кривые *1* и *2*) и жидкой фазе (кривые *3* и *4*). Кривые *1* и *3* — 50 °C, кривые *2* и *4* — 75 °C

В отличие от монотонного характера изменения концентрации CaO, изменение содержания MgO имеет экстремальный характер. При этом максимальное содержание MgO в жидкой фазе достигается за 30 с при разложении фосфорита фосфорной кислотой с 36% P_2O_5, тогда как для случая применения кислот с 30% P_2O_5 экстремум смещается вправо и достигается при 60-секундном смешении реагентов. Увеличение нормы кислоты и ее концентрации, а также времени взаимодействия способствует более высокой концентрации MgO в жидкой фазе пульпы. Аналогичные закономерности наблюдаются и для балансовых величин, характеризующих переход соединений магния в раствор.

Наличие экстремума, вероятно, обусловлено тем, что образующаяся в первый момент смешения жидкая фаза, оказывается пересыщенной малорастворимыми соединениями магния и, в частности, фторидом магния. Со временем пересыщение снимается и доля ионов магния, перешедших в раствор, уменьшается. Как известно [6], растворимость фто-

ристого магния в фосфорной кислоте при 70 °C равна 0,4% в пересчете на MgO, а содержание последней в жидкой фазе пульпы по данным таблицы составляет 0,6—1,2% при взаимодействии реагентов в течение 30—60 с.

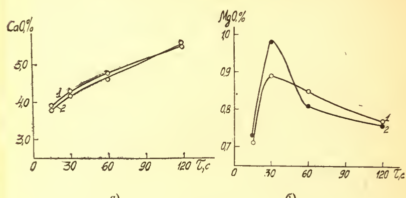


Рис. 3. Содержание CaO (а) и MgO (б) в жидкой фазе. Кривая *1* — 50 °C, кривая *2* — 75 °C

Результаты аналитических определений, а также расчетные величины, полученные при изучении смешения фосфорита с экстракционной фосфорной кислотой (норма — 150% от стехиометрической), отражены на рис. 2—4. Как видно, концентрация $P_2O_{5\,своб}$ в жидкой фазе и в пульпе несколько выше при 75 °C (см. рис. 2). Содержание соединений кальция и магния в жидкой фазе при одинаковых условиях эксперимента, но разных температурах оказываются достаточно близкими (см. рис. 3). Концентрация CaO увеличивается от 3,8—3,9 мас. % при взаимодействии в течение 15 с до 5,5—5,6 мас. % при взаимодействии в течение 120 с. Величины содержания CaO, равные 5,5—5,6 мас. %, близки к равновесным в системе $CaO—P_2O_5—$

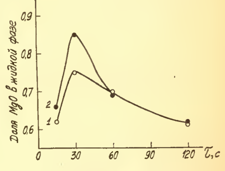


Рис. 4. Извлечение соедиіеиий магния в жидкую фазу. Кривая *1* — 50 °C, кривая *2* — 75 °C

—H_2O при соответствующих температурных и концентрационных параметрах [7]. Анализируя распределение содержания магния (см. рис. 4), следует так же, как и для серий экспериментов с термической фосфорной кислотой, отметить наличие максимума по извлечению MgO в жидкую фазу. В частности, при 30 секундном смешении в жидкую фазу переходит 75—85% от введенного в процесс MgO. Дальнейшее увеличение времени взаимодействия приводит к уменьшению доли соединений магния, извлекаемых в раствор до 0,6, что, вероятно, также связано с вторичными процессами, протекающими по мере разложения природного фосфата. При вскрытии фосфорита экстракционной кислотой переход MgO в жидкую фазу несколько меньше, чем в случае использования термической фосфорной кислоты (сравнение результатов IV и VIII серий по таблице с данными рис. 4). Это, по нашему мнению, обусловлено наличием примеси фтора в экстракционной кислоте, увеличивающей вероятность образования и осаждения фтористого магния в фосфорнокислых суспензиях.

Литература

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Изд. 3-е, т. 2, Л., «Химия», 1970, 1158 с.
2. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л., «Химия», 1972, 312 с.
3. Копылов В. А. и др. Производство двойного суперфосфата. М., «Химия», 1976, 192 с.
4. Винник М. М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., «Химия», 1975, 218 с.
5. Elmore R. L., Hatfield J. D — «J. Phys. Chem.», 1965, 69, 10.
6. Шпунт С. Я. — В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М., «Наука», 1966, с. 32.
7. Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. М., Госхимиздат, 1958, 272 с.

УДК 66.013:628.5; 661.632; 541.124

И. С. НИКАНДРОВ, В. В. ЗАГУРСКАЯ, П. П. КИМ

СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ФОСФОРА ВОЗДУХОМ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

При получении желтого фосфора образуется ряд фосфорсодержащих отходов [1], в том числе и водная суспензия пыли электрофильтров, называемая коттрельным молоком.

Несмотря на высокое содержание фосфатов — 32—56% $P_2O_{5\,общ}$, 13—27% $P_2O_{5\,цитр}$, 3—19% $P_2O_{5\,водн}$ и 7—10% K_2O (в расчете на сухое), этот отход не находит использования из-за присутствия в нем до 1% элементарного фосфора.

Применение его для получения окатышей из фосфоритной мелочи не решает проблему утилизации из-за снижения показателей работы электротермической печи при введении окатышей в шихту. Установлена возможность переработки твердой пыли в смеси с фосфоритной мукой Каратау на экстракционную фосфорную кислоту и двойной суперфосфат [2] и показана [3] возможность получения из коттрельного молока концентрированных фосфорно-калийных удобрений с содержанием 38—40% P_2O_5 и 5—6% K_2O путем окисления фосфора при упарке коттрельного молока в аппарате с погружными горелками и сушки. Данные по кинетике окисления фосфора в водной суспензии отсутствуют.

Для изучения окисления элементарного фосфора использовали суспензию коттрельного молока плотностью 1186 кг/м³, характеристика которой представлена в таблице.

Таблица

Характеристика суспензии коттрельного молока

Материалы	Содержание компонентов, %							
	P_4	$P_2O_{5\,общ}$	$P_2O_{5\,водн}$	F	SiO_2	CaO	MgO	K_2O
Исходная суспензия	0,80	8,48	2,46	0.78	9,68	1,67	1,02	4,1
Жидкая фаза*	0,004	2,46	—	0,01	—	0,08	0,04	0,3
Суспензия после окисления	0,11	14,60	4,24	0,99	13,4	2,46	1,26	6,7

Анализ коттрельного молока и поглотительных растворов проводили по известным методикам [4].

После промывки твердой фазы суспензии четыреххлористым углеродом и сушки она имела следующий гранулометрический состав, %: +60 мкм — 6, +40 мкм — 11,4, +20 мкм — 12,1, +10 мкм — 37,7 и менее 5 мкм — 22,7.

Суспензию коттрельного молока аэрировали при температуре 90 °C как в периодическом, так и в непрерывном режимах. При непрерывной подаче суспензии устанавливали последовательно два аппарата. Интенсивный контакт фаз

обеспечивался распределением воздуха решеткой из пористого стекла (ПОР-160). Компоненты, удаляемые из суспензии газом, улавливались в поглотителях, в которые заливали при поглощении фосфора бензол, а при поглощении окислов — 10%-ный раствор соды. Высота слоя суспензии в аппаратах составляла 100 мм. Степень окисления фосфора

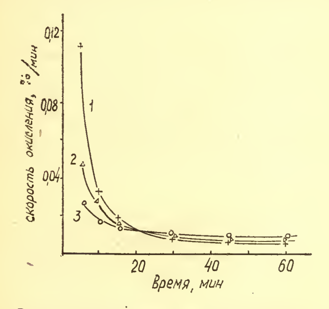


Рис. 1. Зависимость степени окисления от продолжительности аэрирования. Расход воздуха (м³/м³·мин): *1* — 10; *2* — 20; *3* — 25; *4* — 27; *5* — 30; *6* — 50

определяли по конечному содержанию элементарного желтого фосфора в суспензии в процентах к содержанию его в суспензии. Каждую точку кинетической кривой определяли из самостоятельного опыта с составлением суммарного материального баланса. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Как показали опыты, скорость окисления фосфора в значительной мере определяется удельным расходом воздуха. При расходе воздуха 10 м³/м³·мин аналогично [5] степень окисления за 1 ч не превышает 15%. Однако с увеличением подачи воздуха степень окисления возрастает и достигает

90% при расходе воздуха 30 м³/м³·мин уже за первые 20 мин. Высокая скорость окисления фосфора отмечена [6, 7] и при аэрировании фосфорсодержащих сточных вод.

С увеличением времени взаимодействия скорость окисления фосфора понижается (рис. 2) и через 10—20 мин устанавливается практически постоянной.

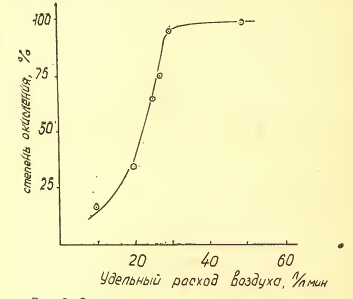


Рис. 2. Зависимость скорости окисления от времени. Расход воздуха (м³/м³·мин): *1* — 30; *2* — 25; *3* — 20

Зависимость степени окисления (K) от расхода воздуха ($v_в$) и суспензии ($v_с$), а следовательно, и от скорости обновления поверхности фаз в сложной гетерогенной системе имеет, как видно из рис. 1, степенной характер:

$$K = \exp\left[\left(\frac{v_в}{v_с}\right)^n\right].$$

По мере окисления основной части фосфора скорость процесса становится незначительной и дальнейшее увеличение подачи воздуха не приводит к увеличению степени окисления. Наблюдение капель малоконцентрированных суспензий под микроскопом показало, что мельчайшие эмульгированные частицы фосфора, очевидно, силами поверхностного взаимодействия удерживаются на поверхности твердых час-

тиц и перемешиваются в суспензии вместе с ними. При малых расходах воздуха скорость восходящих потоков жидкости, не достигая скорости витания крупных частиц, приводит к сегрегации суспензии. При этом интенсивном движении и взаимодействии находятся лишь частицы фосфора, удерживаемые наиболее легкими твердыми частицами. Это и объясняет низкую скорость окисления фосфора при подаче воздуха 10—20 м³/м³·мин. Следовательно, скорость окисления фосфора определяется и размером частиц пыли, улавливаемой в электрофильтрах. При достижении скорости потоков в жидкости скоростей витания более крупных частиц, последние также вовлекаются в интенсивное движение в восходяще-нисходящих потоках. Рост интенсивности перемешивания в слое суспензии с увеличением подачи воздуха обеспечивает возрастание скорости диффузии молекул на границах раздела фаз: жидкость—жидкость (фосфор ⇄ раствор) и жидкость—газ (раствор ⇄ воздух, фосфор ⇄ воздух).

Низкая скорость окисления остаточного фосфора при его концентрациях в суспензии менее 0,1% объясняется предположительно тем, что после полного окисления фосфора, находившегося на поверхности твердых частиц, и перехода его в раствор, в суспензии остаются лишь мелкие частицы фосфора, экранированные шламовыми волокнистыми частицами (2—4 мкм), наблюдаемые в суспензии и после окисления. Видимо данные частицы фосфора связаны в более стойкие структурные образования и растворяются со значительно меньшей скоростью вследствие затруднения диффузии в шламовом слое.

Для выяснения механизма окисления фосфора были проведены опыты по аэрированию суспензий по отношению к фосфору газом. В качестве инертного газа применен азот, содержание кислорода в котором после промывки пирогаллолом в пенном аппарате не превышало 0,3 об. %. Каплеотбойник и отводящие трубопроводы после опыта промывали бензолом. Контрольная проверка на наличие фосфора в азоте после поглотителей показала полноту улавливания фосфора в них, что подтверждается данными материального баланса опыта.

Опытами установлено, что степень отгонки фосфора азотом примерно равна достигаемой в равных условиях степени окисления. Так, при подаче воздуха 30 м³/м³·мин за 30 мин степень окисления фосфора составляет 94%, а степень от-

гонки в аналогичных условиях достигает 80% (с учетом окисления кислородом, поступающим с азотом).

Это позволяет предположить следующую схему процесса окисления фосфора в водной суспензии при ее аэрировании

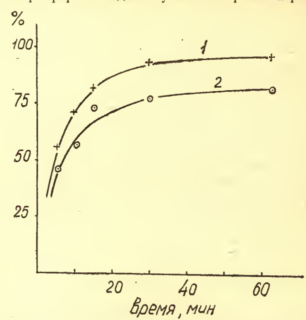


Рис. 3. Зависимость степеней окисления (1) и отгонки (2) фосфора от времени

воздухом. Первоначально происходит переход фосфора в газовую фазу:

$$P_4(ж) \rightarrow P_4(г),$$
$$P_4(р) \rightarrow P_4(г).$$

Фосфор в газовой фазе окисляется кислородом:

$$P_4(г) + xO_2 \rightarrow yP_nO_m.$$

Окислы поглощаются раствором с образованием фосфорных кислот. Это подтверждается и данными материального баланса, согласно которым до 30% P_2O_5 (от исходного) улавливается из газа в поглотителях. Прозрачность раствора в поглотителях указывает на отсутствие значительного каплеуноса.

Судя по симбатности кинетических кривых окисления и отгонки фосфора (рис. 3), скорость процесса окисления определяется преимущественно скоростью перехода фосфора в газовую фазу.

Поскольку степень отгонки фосфора при равных условиях во всех случаях на 14—7% меньше степени окисления, не исключено некоторое окисление фосфора и в жидкой фазе согласно [8] как растворенным кислородом, так и за счет перехода окислов в менее окисленные формы.

При проведении аэрирования суспензии в непрерывных условиях (расход воздуха 30 $м^3/м^3 \cdot мин$, время пребывания суспензии 30 мин), достигнуто окисление фосфора на 91%. Содержание окислов фосфора в газе, уходящем из второго аппарата аэрирования, составляет в $мг/м^3$: 86 P_2O_5 и 23 низших окислов (в пересчете на P_2O_3). Переход фтора в газовую фазу не превышает 10%. Суспензия после аэрирования содержала 44% твердой фазы, состав ее приведен в таблице.

Двойной суперфосфат, полученный с добавлением суспензии, содержит, %: 42,7 $P_2O_{5\,общ}$, 36,6 $P_2O_{5\,усв}$, 36,0 $P_2O_{5\,водн}$ и 4,9 K_2O. Элементарный фосфор в удобрении отсутствует.

Литература

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Т. 2, Л., «Химия», 1974.

2. Поборуев М. Э., Ивашкевич Е. Б., Попова Г. Я., Сейтмагзимов А., Целуйко Л. М. Применение коттрельной пыли для получения экстракционной фосфорной кислоты и двойного суперфосфата. — «Фосфорная промышленность», 1972, № 9, с. 32—40.

3. Никандров И. С., Баранова Т. Н., Полежаева Л. А. Получение удобрений из отходов фосфорного производства. Тезисы докладов X Всесоюзной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Днепропетровск, 1976, с. 117.

4. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений. Под ред. И. Б. Мойжес. Л., «Химия», 1973.

5. Петрова Н. М., Закирова В. М., Кожевникова В. П. Утилизация коттрельного молока в производстве двойного суперфосфата. — «Фосфорная промышленность», 1972, № 10, с. 50—53.

6. Бурмистров И. Ф., Шиманский К. А., Сахаров В. В., Болгов Н. П., Трофимов Ю. М. Очистка сточных вод при производстве желтого фосфора и фосфорных удобрений. Труды ЛенНИИГипрохима, вып. 16, 1975, с. 3—7.

7. Barber G. S. Waste Effluent, Treatment and Rouse. — «Chem. Eng. Progr.», 1969, N 6, 70—75.

8. Шварцман Ю. А., Кузнецов А. В., Пономарев Ю. Л., Реутович Л. Н. и др. Обезвреживание фосфорсодержащих шламов в аппарате погружного горения. Труды ЛенНИИГипрохима, вып. 24, Л., 1976, с. 140—144.

УДК 661.635.41

А. А. ПЕРЕТРУТОВ

ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА И НЕДОСТАТКА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОТ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ НОРМЫ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРИТА КАЛЬЦИЯ

Для разработки комбинированного процесса получения кормового преципитата и концентрированных окислов азота необходимы данные о влиянии избытка и недостатка фосфорной кислоты от стехиометрической нормы на процесс разложения нитрита кальция.

С целью определения оптимального соотношения исходных компонентов в процессе были проведены опыты при температуре 60 °С* с растворами нитрита 199,0—201,8 г/л $Ca(NO_2)_2$ и фосфорной кислоты с концентрацией P_2O_5 33,6—33,5% при отношении подаваемой P_2O_5 на опыт: 80,6; 94,0; 100,0; 105,0; 115,0; 150,0 и 200,0% от стехиометрической нормы. В данной серии для каждого опыта по величине остаточной концентрации нитрита кальция в растворе была подсчитана степень разложения нитрита в зависимости от времени. Численные значения степени разложения нитрита кальция фосфорной кислотой, подаваемой в указанном процентном отношении от нормы, для продолжительности опытов 30 мин приведены в таблице.

Таблица

Степень разложения нитрита кальция за 30 мин в зависимости от доли фосфорной кислоты, %

% P_2O_5 от стехиометрической нормы	80,6	94,0	100,0	115,0	150,0	200,0
Степень разложения	97,9	98,6	97,5	98,3	98,1	98,0

Из приведенных в таблице результатов видно, что недостаток фосфорной кислоты не ведет к уменьшению степени разложения. Это объясняется, по-видимому, тем, что образующаяся по реакции

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

* В процессе исследования было установлено, что указанная температура является оптимальной.

азотная кислота реагирует с новыми порциями нитрита, повышая содержание нитрата кальция в растворе. Изменение концентрации нитрат-иона в растворе разложения в зависимости от доли фосфорной кислоты можно видеть из рис. 1. Уменьшение подачи фосфорной кислоты до 80% от стехиометрического количества увеличивает концентрацию нитрат-иона в растворе разложения до 4,9 против 4,4% (кривая *1*) для стехиометрического количества. Увеличение подачи кис-

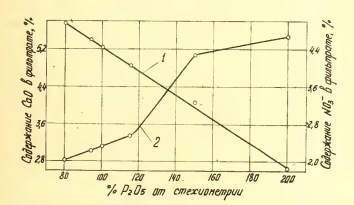


Рис. 1. Концентрация NO_3 и CaO в маточнике разложения в зависимости от доли фосфорной кислоты: *1* — концентрация NO_3; *2* — концентрация CaO

лоты в два раза против стехиометрического количества для образования дикальцийфосфата снижает концентрацию нитрат-иона до 1,85%. На этом же рисунке показано изменение концентрации CaO в растворе разложения (кривая *2*). В отличие от монотонного роста концентрации P_2O_5 в растворе (рис. 2, кривая *1*) кривая изменения содержания CaO имеет несколько характеристических участков. При увеличении подачи фосфорной кислоты с 80,6 до 115,0% содержание CaO увеличивается с 2,8 до 3,4%, т. е. на каждые 5% увеличения подачи фосфорной кислоты прирост концентрации CaO составляет 0,08%. На участке кривой от 115 до 150% P_2O_5 концентрация CaO увеличивается с 3,4 до 5,1%, т. е. прирост CaO составляет порядка 0,24%, а на участке кривой от 150 до 200% P_2O_5 — 0,04%. Такую неравномерность в изменении концентрации CaO можно объяснить следующим образом: увеличение подачи фосфорной кислоты на разло-

жение уменьшает степень осаждения дикальцийфосфата (см. рис. 2, кривая *3*), соответственно увеличивается содержание в растворе CaO и P_2O_5. На участке кривой 150—200% P_2O_5 от стехиометрии происходит снижение степени осаждения P_2O_5 с 24,5% до 0, за счет этого увеличивается концентрация CaO в растворе, однако, рост ее незначителен, так как увеличивается и количество раствора при подаче повышенной нормы фосфорной кислоты. Изменение pH раствора

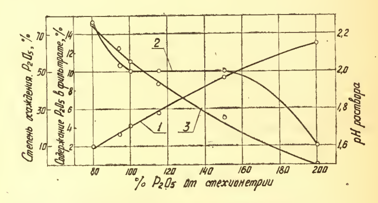


Рис. 2. Степень осаждения P_2O_5, концентрация P_2O_5 и pH раствора в зависимости от доли фосфорной кислоты: *1* — концентрация P_2O_5; *2* — pH раствора; *3* — степень осаждения P_2O_5

(см. рис. 2, кривая *2*) соответствует изменению концентрации CaO. На участке 80—100% P_2O_5 от стехиометрии pH снижается с 2,26 до 2,0; увеличение подачи P_2O_5 со 100 до 150% практически не изменяет pH раствора, затем кислотность резко возрастает и при двукратном избытке P_2O_5 pH раствора равняется 1,6. Постоянство pH в интервале P_2O_5 100—150% объясняется, по-видимому, тем, что избыточное количество фосфорной кислоты расходуется на образование монокальцийфосфата. В то же время уменьшается количество образующейся азотной кислоты, так как азотистая кислота разлагается по реакции

$$2HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O.$$

С целью достижения более полного выделения P_2O_5 в твердую фазу нами был проведен опыт при подаче 80,4% P_2O_5 от стехиометрической нормы при температуре 80 °C.

Результаты были следующими: степень разложения нитрита кальция на 30 мин с начала реакции — 99,4%, т. е. выше, чем при подаче стехиометрического количества P_2O_5 на разложение при той же температуре; степень осаждения P_2O_5 — 90,7%; pH раствора разложения — 2,41; содержание в растворе P_2O_5 — 0,7%; CaO — 2,7%; NO_3 — 4,8%. В осадке, промытом равным количеством воды, нитрат-ион не обнаружен, содержание P_2O_5 цитратнорастворимой — 45,3%.

Таким образом, увеличение нормы фосфорной кислоты против стехиометрического количества не влечет за собой повышения степени разложения, в то же время снижает полноту выделения P_2O_5 в твердую фазу, уменьшая при этом образование нитрат-иона, что в свою очередь повышает выход газа. Уменьшение нормы подачи фосфорной кислоты увеличивает полноту выделения P_2O_5 на стадии разложения, однако, в растворе разложения увеличивается концентрация нитрата кальция, что может вызвать образование трикальцийфосфата на стадии аммонизации.

УДК 661.635.41

А. А. ПЕРЕТРУТОВ, И. С. НИКАНДРОВ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НИТРАТА КАЛЬЦИЯ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРИТА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Настоящая работа была поставлена в связи с разработкой комбинированного процесса получения кормового преципитата и концентрированных окислов азота путем разложения нитрита кальция фосфорной кислотой. В данном сообщении мы приводим результаты изучения влияния добавок нитрата кальция в раствор нитрита кальция на разложение последнего и на степень выделения P_2O_5 в твердую фазу. Необходимость проведения подобного исследования объясняется тем, что при абсорбции окислов азота известковым молоком образуется помимо нитрита и нитрат кальция.

Растворы нитрита, содержащие нитрат, готовились таким образом, что суммарное содержание их было около 400 г/л при содержании нитрата кальция 50, 100, 150, 200 г/л. На разложение брали 33,7%-ную по P_2O_5 фосфорную кислоту в стехиометрическом количестве для образования из нитрита кальция дикальцийфосфата ($CaO : P_2O_5 = 0{,}79$). Опыты про-

водились при температуре 60 °C и скорости подачи раствора в реактор 4 л/ч. Методы эксперимента, анализы и обработка полученных данных описаны ранее [1]. В табл. 1 даны результаты разложения нитрита кальция фосфорной кислотой за 18 и 30 мин с начала опыта.

Таблица 1

Степень разложения нитрита кальция, %

Время разложения, мин	Содержание нитрата и нитрита кальция в исходном растворе, г/л				
	— 397,8	41,1 339,7	101,1 307,3	134,9 247,8	197,7 203,0
18	—	98,8	98,3	98,1	98,1
30	98,9	99,3	99,3	98,7	98,4

Как видно из табл. 1, увеличение содержания нитрата кальция в указанном интервале соотношения нитрита и нитрата в исходном растворе практически не влияет на степень разложения нитрита кальция.

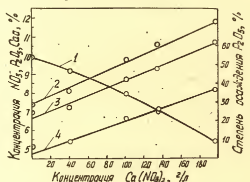


Рис. 1. Степень осаждения P_2O_5 и концентрации компонентов в маточнике в зависимости от состава исходного раствора нитрита кальция: *1* — степень осаждения P_2O_5; *2* — концентрация P_2O_5 в фильтрате; *3* — концентрация нитрат-иона в фильтрате; *4* — концентрации CaO в фильтрате

Степень выделения P_2O_5 в твердую фазу (рис. 1) при увеличении добавки нитрата резко падает. Содержание CaO и P_2O_5 в фильтрате вследствие уменьшения образования ди-

кальцийфосфата значительно возрастает. С добавкой нитрата кальция увеличивается концентрация нитрат-иона в растворе. Понижение степени осаждения P_2O_5 происходит вследствие обратимости реакции

$$Ca(NO_3)_2+H_3PO_4 \rightleftarrows CaHPO_4+2HNO_3.$$

Фильтрат после отделения преципитата нейтрализовали газообразным аммиаком. На аммонизацию брали в каждом опыте 900 мл фильтрата. В процессе нейтрализации регистрировали pH раствора, температуру, расход аммиака, а также отбирали пробы для определения остаточной концентрации P_2O_5 в растворе. При достижении pH 7—8 аммонизацию заканчивали, отделяли осадок от маточника и проводили анализ жидкой и твердой фазы. Преципитат после промывки количеством воды, равным весу влажного осадка, контролировали на содержание влаги, CaO, NO_3, $P_2O_{5\,общ}$, цитратнорастворимой и усвояемой. Маточник и промывную воду анализировали на содержание P_2O_5, CaO, NO_3 и NH_3.

По полученным данным была подсчитана степень осаждения P_2O_5 в процессе аммонизации. Ход изменения концентрации P_2O_5 в растворе, pH раствора и степени осаждения P_2O_5 в зависимости от количества израсходованного аммиака представлен на рис. 2. Количество израсходованного аммиака дано в пересчете на 1 м^3 раствора — нижнее поле рисунка; степень осаждения и концентрация P_2O_5 — левое; pH раствора — правое; величина добавки нитрата кальция к раствору нитрита — верхнее поле. Из приведенной номограммы следует, что увеличение добавки нитрата кальция в исходный раствор нитрита увеличивает расход аммиака на нейтрализацию маточника до одного и того же значения pH. Повышенный расход аммиака связан с конверсией нитрата кальция и образованием нитрата аммония по реакции

$$Ca(NO_3)_2+Ca(H_2PO_4)_2+2NH_3 \rightarrow 2CaHPO_4+2NH_4NO_3.$$

Присутствие нитрата кальция в исходном растворе нитрита не оказывает значительного влияния на конечную полноту выделения P_2O_5 в процессе аммонизации маточника разложения. Во всех случаях при аммонизации до pH 6,5—7,5 степень осаждения P_2O_5 составляет 95—99%. Основное количество P_2O_5. (80—85%) осаждается в интервале pH раствора 3,5—4,0. С помощью приведенной номограммы можно, задаваясь одним из параметров (степень осаждения, % P_2O_5,

pH раствора, количество аммиака) определить остальные три параметра для различных растворов, полученных при разложении нитрита кальция. Стрелками на рис. 2 указаны степень осаждения P_2O_5 — 85%, остаточная концентрация P_2O_5

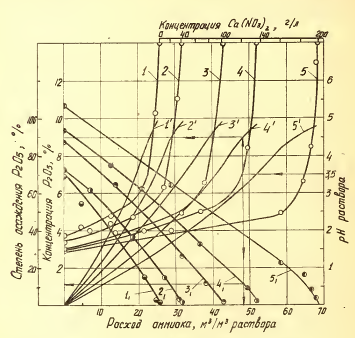


Рис. 2. Номограмма процесса аммонизации маточников разложения 1—5 — изменение pH раствора: 1_1—5_1 — изменение концентрации P_2O_5 в растворе; 1^1—5^1 — степень осаждения P_2O_5

в маточнике — 1,2% и расход аммиака — 48 м³/м³ раствора при аммонизации маточника после разложения исходного раствора, содержащего 134,9 г/л $Ca(NO_3)_2$ при общей концентрации нитрит-нитрата кальция 382,7 г/л.

Концентрацию P_2O_5 в процессе аммонизации раствора можно также определить по эмпирическому уравнению

$$y = a_1 1/x + a_2 x + a_0,$$

где x — pH раствора; y — концентрация P_2O_5, %. Влияние добавок нитрата кальция учитывается коэффициентами a_1, a_2, a_0, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение коэффициентов эмпирического уравнения в зависимости от величины добавки нитрата кальция в раствор нитрита кальция

Коэффициенты уравнения	Коэффициенты a_1, a_2, a_0 в зависимости от добавки нитрата кальция в исходный раствор нитрита. Добавка нитрата кальция, г/л			
	0	41,09	101,07	197,68
a_0	29,9099	24,3595	26,1616	26,2387
a_1	0,9043	0,6721	0,8533	0,7982
a_2	—10,2992	—8,0162	—9,6308	—8,8282

В табл. 3 представлены результаты анализа промытых осадков, полученных в процессе разложения и аммонизации. Концентрации компонентов даны в пересчете на сухое вещество.

Таблица 3

Состав осадков разложения и аммонизации, %

Состав исходного раствора, г/л		Осадок после разложения			Осадок после аммонизации		
нитрат кальция	нитрит кальция	P_2O_5 общий	P_2O_5 цитратн.	CaO	P_2O_5 общий	P_2O_5 цитратн.	CaO
0	397,8	48,5	37,4	44,1	51,7	42,0	42,2
41,1	339,7	52,1	40,7	42,3	52,7	48,6	42,4
101,1	307,3	52,2	47,4	42,7	52,0	42,2	42,0
134,9	247,8	51,6	48,7	42,6	51,6	48,7	41,5
197,7	203,0	52,9	47,8	43,0	52,7	49,6	41,6

Содержание P_2O_5 и CaO в осадках близко к теоретическому в преципитате (52,21 и 41,18%). Содержание цитратнорастворимой P_2O_5 значительно превосходит норму технических условий на кормовой продукт (38% P_2O_5). Содержание P_2O_5, растворимой в 0,4%-ной HCl на 1—2% ниже общей концентрации P_2O_5. В промытом осадке нитрит-нитрат ионы не обнаружены.

Анализ маточников после аммонизации показал, что с увеличением добавки нитрата в исходный раствор нитрита увеличивается концентрация фильтрата по аммиаку с 2,3 до

4,0% и по нитрат-иону с 6,8 до 10,6%. Остаточные концентрации CaO и P_2O_5 в маточнике не превышают 0,1—0,2%.

Литература

1. Перетрутов А. А. Труды ГПИ им. А. А. Жданова, 28, № 13, 40, 1972.

УДК 66.074.324; 3; 66.011

П. П. КИМ, В. Д. ОВЧИННИКОВ

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИТА КАЛЬЦИЯ

Задачей настоящей работы явилось определение оптимальных параметров абсорбции окислов азота суспензией гидроокиси кальция при условии максимального выхода нитрита кальция: температуры, концентрации и степени окисления окислов азота, времени контактирования. Для сокращения числа опытов был применен один из методов математического планирования эксперимента — метод «крутого восхождения».

Исследования проводили методом барботажа на лабораторной установке. В барботер заливали 15 мл суспензии гидроокиси кальция с концентрацией 150 г/л в пересчете на CaO. Общий расход газа был постоянным и составлял 50 г/ч. Анализ газа, нитрита кальция, свободной окиси кальция проводили известными методами [1]. Нитрат кальция определяли сульфатным методом [2].

Вся работа была проведена в три этапа: предварительные опыты, опыты по матрице и опыты по движению по градиенту. В результате предварительных опытов были найдены зависимости концентраций нитрита и нитрата кальция и выхода нитрита кальция от концентрации газа и времени контактирования на двух уровнях температур — 30 и 90°C. Опыты проводились при трех концентрациях окислов азота — 5, 10, 15% в пересчете на NO. В каждой серии опытов содержание нитрита кальция повышалось до определенного значения, после чего начинался спад концентрации нитрита кальция в результате инверсии его в нитрат.

В таблице указаны условия проведения опытов при максимальных значениях выхода нитрита кальция в каждой серии опытов.

Таблица

Условия проведения опыта			Результаты			
t, °C	$C_г$, %	τ, мин	C_{CaO}, % г/л	$C_{Ca(NO_2)_2}$, г/л	$C_{Ca(NO_3)_2}$, г/л	Z %
30	5	65	0,93	297,5	87,5	82,4
30	10	30	16,34	272,62	81,25	75,5
30	15	20	0,65	239,39	147,82	67,7
90	5	170	1,19	302,5	41,34	86,58
90	10	90	0,98	291,38	91,82	83,4
90	15	50	0	291,38	104,15	83,4

Примечание. Результаты опытов являются средними из значений двух или трех экспериментов.

Предварительные опыты позволили выбрать нулевые уровни и интервалы варьирования по всем факторам. По концентрации газа был взят нулевой уровень 10% и интервал варьирования 10%. По температуре нулевой уровень — 80 °C и интервал варьирования 20 °C, а по времени был взят нулевой уровень 0,95 и интервал варьирования 0,10.

Когда были выбраны нулевые уровни и интервалы варьирования, была составлена матрица планирования, представляющая собой дробную реплику типа 2^{4-1} с генерирующим соотношением $1 = X_1X_2X_4$. Затем были проведены опыты по составленной матрице. Математической обработкой полученных данных было выведено уравнение регрессии

$$Y = 76{,}68 - 9{,}15X_1 - 5{,}34X_2 - 3{,}0X_3 - 2{,}47X_4,$$

где Y — выход нитрита кальция, %;
X_1 — степень окисления газа, %;
X_2 — температура, °C;
X_3 — концентрация газа, %;
X_4 — относительное время, доли ед.

Для оценки полученного уравнения были проведены следующие операции. Во-первых, была проверена однородность дисперсии воспроизводимости с помощью G-критерия Кохрена. Дисперсия во всех опытах оказалась однородной и ее можно принять равной средней арифметической дисперсии. Во-вторых, была проведена оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии по t-критерию Стьюдента. При уровне значимости 0,05 оценка показала, что все коэффици-

енты уравнения значимы. В-третьих, была проверена адекватность уравнения регрессии. Для этого был использован F-критерий Фишера. Уравнение оказалось адекватным, при вероятности $P=0{,}95$.

После этого был выбран шаг и предпринято движение по градиенту. В результате движения по градиенту был получен выход основного продукта 92,85%, что значительно выше выхода в предварительных опытах (таблица) и при нулевом уровне (84,18%).

В результате проведенной работы были найдены условия, близкие к оптимальным. Эти условия являются условиями последнего опыта при движении по градиенту: степень окисления 35%, температура 65 °С, концентрация газа — 4% и относительное время контактирования — 0,95. При этом получается раствор следующего состава: 6 г/л CaO, 19,5 г/л нитрата кальция и 353 г/л нитрита кальция.

Литература

1. Аналитический контроль производства в азотной промышленности, 9, 13, 27, М., Госхимиздат, 1958.
2. Иванова М. Г. Сообщения о научно-исследовательских работах и новой технике. НИУИФ, 10, 58, 1958.
3. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, М., 1960.
4. Адлер Ю. П. Введение в планирование эксперимента. М., «Металлургия», 1969.

УДК 631.859.12+661.635.214

М. Я. ЧЕРВИЦ, Ю. В. КАРЯКИН

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛИЙНОГО СУПЕРФОСФАТА ПУТЕМ БИСУЛЬФАТНОГО (ГИДРОСУЛЬФАТНОГО) РАЗЛОЖЕНИЯ БЕДНОГО ФОСФОРИТА

Ранее [1, 2] нами изучалась возможность получения фосфорнокалийных удобрений путем обработки гидросульфатом калия бедных фосфоритов с переводом питательных веществ в водную фазу. Однако было замечено, что значительная часть калия, вводимого в виде гидросульфата, связывается в труднорастворимые сингенит $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ и пентасоль $K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$, что приводит к существенному понижению содержания калия в удобрении [3]. Для

использования в качестве питательного элемента всего калия возможно применение гидросульфатного разложения для получения калийного суперфосфата. Получение такого суперфосфата из богатого фосфатного сырья изучалось А. М. Поляком с сотрудниками [4, 5].

Для получения суперфосфата нами был использован бедный фосфорит первичного обогащения с содержанием 13—14% P_2O_5 (Центральное месторождение). Для устранения влияния размера зерен фосфорита на степень его разложения нами был применен известный в литературе [6] метод разложения в шаровой мельнице. Фосфорит, гидросульфат калия и вода (13—15% от веса загрузки) помещались в шаровую мельницу и перетирались в течение определенного промежутка времени. Влажная масса подвергалась дозреванию. Готовый продукт анализировался на содержание общей, водо- и цитратнорастворимой P_2O_5 по известным методикам [7]. Анализ на калий не проводился, так как было установлено [4] равенство K_2O расчетного и усвояемого, ввиду растворения сингенита в условиях приготовления аналитической пробы. Кроме того, образование в процессе разложения фосфорита сингенита и пентасоли не препятствует усваиванию калия растениями, так как сингенит предполагают использовать как калийное удобрение [8]. Степень разложения определялась как отношение $P_2O_{5\,усв} \cdot 100/P_2O_{5\,общ}$. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Наиболее полное разложение достигнуто в опытах 2 и 5 (см. табл. 1) при нормах гидросульфата калия соответственно 1 и 0,8 вес. ч. на одну вес. ч. фосфорита. Однако, несмотря на более высокую степень разложения в опыте 2, применение соотношения $KHSO_4$: фосфорит = 1 : 1 менее удобно, ввиду повышенного расхода гидросульфата и неблагоприятного соотношения питательных веществ. Как известно, наиболее благоприятным считается [9, 10] соотношение $P_2O_5 : K_2O$ в удобрениях, равное 1 : 1, 1,5 : 1 или 1 : 1,5. С этой точки зрения понижение нормы гидросульфата калия до 0,6 (при условии полного перевода P_2O_5 в усвояемую форму) дало бы возможность получить суперфосфат с требуемым соотношением питательных веществ (рис. 1). Однако ввиду низкой степени разложения при таком соотношении гидросульфата и фосфорита отношение $K_2O : P_2O_{5\,усв}$ получается больше, чем при норме гидросульфата 0,8 (см. кривая *2*, рис. 1). Как видно из графика, норма $KHSO_4$, равная 0,9, практически не повышает степень разложения фосфорита, а

Таблица 1

Получение калийиого суперфосфата

№ п/п	Параметры процесса: $\frac{KH\mu O_4}{\text{фосфорит}}$, вес. ч.	Время разложения, ч	Температура дозревания, °С	Время дозревания, ч	Анализ полученного продукта: $P_2O_{5вод}$, %	$P_2O_{5усв}$, %	$P_2O_{5общ}$, %	$K_2O_{расч}$, %	$P_2O_{5усв}+K_2O_{расч}$, %	$\frac{K_2O}{P_2O_{5усв}}$	$\frac{K_2O}{P_2O_{5общ}}$	$\frac{P_2O_{5усв}}{P_2O_{5общ}}$, %	Примечаиия
1	1	4	—	—	4,91	4,91	6,92	17,42	22,33	3,55	2,52	70,95	Сухое перетирание
2	1	4	105	2	5,19	5,84	6,07	15,04	21,11	2,58	2,48	96,21	
3	0,8	2	105	3	5,84	6,39	7,85	15,57	23,42	2,43	1,98	81,40	
4	0,8	2	105	1	5,89	5,89	7,59	15,06	22,65	2,56	1,98	77,60	
5	0,8	4	105	2	6,77	7,16	7,50	14,88	22,04	2,08	1,98	95,50	
6	0,8	4	220	2	3,30	4,10	8,80	17,46	21,56	4,26	1,98	46,59	
7	0,8	2	220	1	3,17	3,87	8,59	17,04	20,91	4,40	1,98	45,05	
8	0,8	2	850	1	0,87	0,87	10,12	20,07	20,94	23,07	1,98	8,60	Плавление
9	0,7	4	105	2	6,08	6,64	8,68	15,07	21,71	2,27	1,74	76,50	
10	0,6	4	105	2	5,78	6,40	9,43	14,03	20,43	2,17	1,49	67,87	
11	0,6	8	105	2	6,10	6,74	9,18	13,62	20,36	2,02	1,48	73,42	
12	0,6	8	220	15 мии	1,20	3,08	9,50	14,13	17,21	4,59	1,49	32,42	
13	0,6	15 мин	85	5	5,52	6,35	9,40	13,98	20,33	2,20	1,49	67,55	

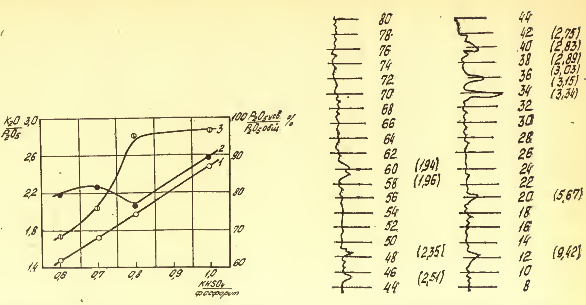


Рис. 1. Влияние нормы бисульфата калия на степеиь разложения фосфорита (3); соотиошеиие питательных веществ $K_2O/P_2O_{5_{усв}}$ (2); $K_2O/P_2O_{5_{общ}}$ (1)

Рис. 2. Дифрактограмма калийиого суперфосфата

соотношение питательных веществ при таких условиях ухудшается и даже при полном разложении фосфорита принимает значение 2,24 (см. кривая *1*, рис. 1).

Изменение времени разложения, а также времени и температуры созревания при соотношении $KHSO_4$: фосфорит = =0,6 не приводит к удовлетворительным результатам (см. опыты 11—13, табл. 1).

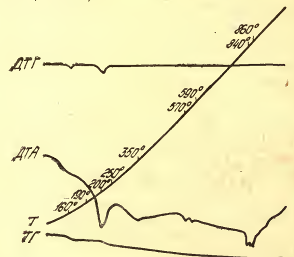


Рис. 3. Дериватограмма калийного суперфосфата (ДТГ—1/5, ДТА—1/5, ТГ—200)

Вообще же резкое повышение температуры дозревания существенно понижает степень перевода P_2O_5 в усвояемую форму, что, очевидно, связано с образованием нерастворимых полифосфатов калия при нагревании KH_2PO_4, содержащегося в калийном суперфосфате.

Присутствие KH_2PO_4 в калийном суперфосфате подтверждают данные качественного рентгеновского фазового анализа (рис. 2). Расшифровка данных дифрактограммы позволила идентифицировать следующие основные соединения: а) KH_2PO_4 (1,96; 2,89 Å); б) сингенит (1,94; 2,35; 2,83; 3,15 Å); в) кварц (3,34 Å).

Данные дериватографического анализа (рис. 3) образца суперфосфата (опыт 5) подтверждают образование при разложении дигидроортофосфата калия, так как ход кривой ДТА соответствует процессу дегидратации KH_2PO_4.

Суперфосфат, полученный из бедного фосфорита с отношением $R_2O_3 \cdot 100/P_2O_5=20,8$, был проанализирован на содержание P_2O_5 через пять месяцев после приготовления (табл. 2).

Таблица 2

Ретроградация калийного суперфосфата

Суперфосфат	Единица измерения	$P_2O_{5\,водн}$	$P_2O_{5\,усв}$	$\frac{P_2O_{5\,водн} \cdot 100}{P_2O_{5\,усв}}$	$\frac{P_2O_{5\,усв} \cdot 100}{P_2O_{5\,общ}}$
Свежеприготовленный	%	6,77	7,16	94,55	95,50
Через 5 месяцев	%	6,63	7,38	89,84	98,40

Как следует из табл. 2, хотя ретроградация и происходит, опасаться необратимых потерь P_2O_5 не приходится. По нашему мнению, этот результат может быть объяснен большей растворимостью кислых фосфатов калия—железа, присутствующих, по-видимому, в калийном суперфосфате, по сравнению с растворимостью фосфатов кальция—железа, входящих в состав обычных суперфосфатов [11]. Образование кислых фосфатов калия—железа более вероятно в связи с тем, что в фосфатном комплексе калийного суперфосфата присутствует в основном KH_2PO_4, а не $Ca(H_2PO_4)_2$, как в обычных суперфосфатах.

Таким образом, наилучшими условиями для получения калийного суперфосфата, содержащего более 22% питательных веществ, являются разложение в шаровой мельнице в течение 4 ч при температуре 20—25 °С, дозревание при 105 °С в течение 2 ч. Весовое соотношение $KHSO_4$: фосфорит при загрузке составляет 0,8 : 1.

Очевидно, при получении калийного суперфосфата предел отношения $R_2O_3 \cdot 100/P_2O_5$ для фосфатного сырья может быть значительно больше [7—8] применяемого для отбора сырья при сернокислотной обработке [11].

Литература

1. Карякин Ю. В., Червиц М. Я. Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Часть I. Пермь, 1974, с. 21.
2. Карякин Ю. В., Червиц М. Я. Там же, 1974, с. 23.
3. Карякин Ю. В., Червиц М. Я. Депонированная рукопись, № 1023—75Деп., от 10.04.75.

4. Поляк А. М., Бойправ С. А., Малышева Л. П. — «Изв. АН БССР. Сер. хим. наук», 1970, 2, 76.
5. Поляк А. М., Бойправ С. А., Малышева Л. П. Авт. свид. СССР, кл. 16,5 (С05), № 205029, 1966.
6. Rounsley R, R., Boylan D. R. — «J. Agric. Food. Chem.», 1958, 6, 9, 677.
7. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., ГХИ, 1963.
8. Александров Г. П., Дудник В. Н. Авт. свид. СССР, кл. 16,5, № 96306, 1953.
9. Вольфкович С. И. Пути производства минеральных удобрений. М., «Знание», 1973.
10. Борисов В. М., Южная Е. В. — «Хим. пром.», 1972, № 9, 647.
11. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Ч. II, Л., «Химия», 1970.

УДК 661.634.061.5.628.34

Я. К. БАЛАБАНОВИЧ, А. В. СМОРОДИНОВ, М. Я. ЛАПТЕВ

ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОВ ДЛЯ ОСВЕТЛЕНИЯ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ВЫТЯЖКИ

В процессе азотнокислотной переработки природных фосфатов образуются суспензии, выделение жидкой фазы из которых представляет сложную проблему. Высокая дисперсность взвешенных примесей, наличие органических веществ, образующих структурно-механический барьер на поверхности раздела фаз, и высокая вязкость жидкой фазы — все это обусловливает образование устойчивых коллоидно-дисперсных систем. При механическом отстаивании такие системы не осветляются в течение длительного времени. По литературным данным скорость седиментации в зависимости от качества, степени измельчения фосфорита и нормы кислоты колеблется от $0{,}3\cdot10^{-3}$ до $1{,}7\cdot10^{-3}$ мм/с.

С целью ускорения процесса седиментации нерастворимого остатка в азотнокислотной вытяжке, полученной из фосфоритов месторождения Каратау, в работе [1] были испытаны различные флокулянты, из которых наиболее эффективными оказались полиакриламид, ГАФС-17, К-4 и К-6. Однако скорость осветления удалось увеличить только до 0,04 мм/с. Основной причиной низкого эффекта осветления является незначительная прочность сфлокулированных агрегатов в кислой среде, которые легко и необратимо разрушаются при перемешивании.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований по изысканию более эффективного способа отделения нерастворимого остатка. Они направлены в основном на усовершенствование двухстадийной схемы, рекомендованной ранее, включающей гравитационное отстаивание, интенсифицированное применением реагентов, и фильтрование [2].

По вещественному составу нерастворимый остаток представлен в основном кварцем — SiO_2 — 84,3% с примесью Fe_2O_3 — 3,5%, CaO — 3,91% и P_2O_5 — 1,55%. В водных суспензиях поверхность кварца приобретает сильный отрицательный заряд по группам $(SiO_4)^{4-}$ (отрицательный потенциал кварца $\geqslant$80 мВ) [3].

Известно, что хлоргидраты первичных аминов устойчивы в кислой среде и диссоциируют с образованием комплексных катионов $[RNH_3]^+$. В связи с этим было интересно исследовать возможность коагуляции нерастворимого остатка с применением аминов или их комбинации с флокулянтом.

Исследование проводили на азотнокислотной вытяжке, полученной из фосфоритов Кингисеппского месторождения следующего состава: P_2O_5 — 28%, CaO — 44%, Fe_2O_3+ $+Al_2O_3$ — 1,3%, CO_2 — 7%, MgO — 1,8%, SiO_2 — 9%, F — 1,8%. Условия получения вытяжки: норма кислоты — 110%, концентрация кислоты — 45%, температура и время проведения процесса 40 °С и 2 ч соответственно. Содержание примесей в вытяжке, представленных в основном кварцем, составляло 5,3 мас. %.

В качестве реагентов применялись полиакриламид (ПАА) и его комбинация с АНП, представляющим собой смесь хлоргидратов первичных аминов, содержащих 11÷15 атомов углерода в углеводородной цепи.

Опыты по осветлению проводили в цилиндрах объемом 250 см³. Скорость седиментации определяли по перемещению границы раздела фаз—суспензия—осветленная кислота. Плотность осадков рассчитывали, исходя из объема, занимаемого осадком, и удельного веса твердой и жидкой фаз. Содержание твердого в осветленной воде определяли взвешиванием отфильтрованного осадка.

Оптимальные дозы реагентов выбирали по скорости осветления. Эффект очистки определяли по формуле $Э=\frac{P_0-P}{P_0}\cdot 100\%$, где P — содержание твердой фазы в осветленной вытяжке; P_0 — содержание твердой фазы в исходной вытяжке.

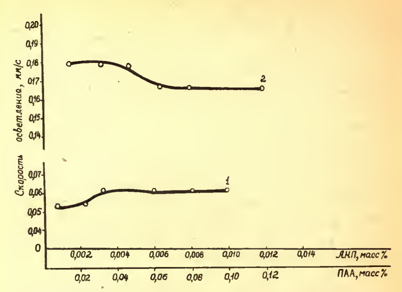


Рис. 1. Зависимость скорости осветлеиия азотиокислотной вытяжки от дозы полиакриламида и АНП: *1* — влияние полиакриламида; *2* — влияиие комбииации реагеита АНП и флокулянта ПАА при концентрации полиакриламида $3{,}2 \cdot 10^{2-}$ мас. %

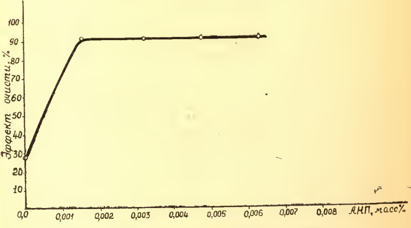


Рис. 2. Зависимость эффекта очистки азотиокислотиой вытяжки от дозы АНП при коицеитрации ПАА $3{,}2 \cdot 10^{-2}$ мас. %

При исследовании влияния полиакриламида его концентрацию изменяли в пределах от $0,8 \cdot 10^{-2}$ до $10 \cdot 10^{-2}$ мас. %. Как следует из полученных результатов, приведенных на рис. 1, увеличение концентрации ПАА от $0,8 \cdot 10^{-2}$ до $3,2 \cdot 10^{-2}$ мас. % повышает скорость осветления в 3,5 раза. Дальнейшее увеличение концентрации ПАА не оказывает существенного влияния на отстаивание суспензии. Таким образом, применение флокулянтов оказалось малоэффективным и на азотнокислотной вытяжке из фосфоритов Кингисеппского месторождения.

При исследовании влияния комбинации реагента АНП и флокулянта ПАА дозу АНП изменяли в пределах от $1,6 \cdot 10^{-3}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}$ мас. %. Концентрация ПАА в этой серии опытов поддерживалась постоянной и составляла $3,2 \cdot 10^{-2}$ мас. %.

Результаты опытов, приведенные на рис. 1, 2, показали, что применение АНП значительно увеличиваеть скорость отстаивания. Оптимальная доза АНП составляет $1,6 \cdot 10^{-3}$ мас. %. При этой концентрации АНП скорость отстаивания увеличивается до 0,2 мм/с.

Расход АНП, мас. %, 10^{-3}	Расход ПАА, мас. %, 10^{-2}	Скорость осветления, мм/с$\cdot 10^{-2}$	Содержание твердой фазы в вытяжке, г/л
0	0	1,78	3,80
0	3,2	6,1	1,56
1,6	3,2	18,1	0,280
3,2	3,2	16,7	0,275
4,8	3,2	17,9	0,271
6,4	3,2	16,6	0,275
8,0	3,2	16,6	0,275
12,0	3,2	16,6	0,275

Как видно из таблицы, содержание взвешенных примесей в азотнокислотной вытяжке снижается до 280 мг/л, что позволяет осуществлять дальнейшую глубокую очистку ее с применением намывных фильтров. Достоинством этих аппаратов является высокая удельная производительность, хорошая регенерация фильтровальной перегородки и возможность очистки азотнокислотной вытяжки до содержания взвешенных примесей 5—10 мг/л [4]. В качестве вспомогательного фильтровального материала можно использовать фильтроперлит, устойчивый в кислой среде, выпуск которого освоен Мытищенским заводом стеновых и теплоизоляционных материалов.

На основании проведенных исследований рекомендуется двухступенная аппаратурно-технологическая схема очистки азотнокислотной вытяжки от механических и коллоидных примесей, включающая осветление суспензии в отстойниках Дорра и фильтрование на намывных патронных фильтрах. На первой ступени суспензия обрабатывается полиакриламидом и АНП, на второй — фильтруется через подслой вспомогательного фильтровального материала — фильтроперлита.

Литература

1. Беглов В. М., Набиев М. Н. — «Узб. хим. журн.», 1965, № 6, с. 13—17.

2. Набиев М. Н. Химия удобрений и разработка рациональных способов их производства. «ФАН», 1969, с. 28—32.

3. Кузькин С. Ф., Небера В. П. Синтетические флокулянты в водных суспензиях. М., «Наука», 1963, с. 42—44.

4. Смородинов А. В., Михальков В. А., Балабанович Я. К. Труды института химии и технологии редких элементов КФАН СССР, Апатиты, 1976, с. 116.

УДК 661.632.85

Л. И. АКИМОВ, Г. А. МОРОЗОВА, Б. А. ДМИТРЕВСКИЙ *

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛОТНЫХ ВЫТЯЖЕК ФОСФАТОВ

Политермическая кристаллизация нитрата кальция (вымораживание) изучена преимущественно в условиях технологического процесса применительно для переработки апатитового концентрата [1—5]. В значительно меньшей степени изучен процесс вымораживания нитрата кальция для различных фосфоритов [6—8].

Следует учитывать, что состав фосфоритов существенным образом отличается от апатитового концентрата. Помимо основных компонентов CaO и P_2O_5 в них присутствует целый ряд примесей (MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 и др.). В процессе кристаллизации нитрата кальция они могут влиять как на скорость кристаллизации основной соли, так и на степень выделения нитрата кальция из раствора.

---

* Работа выполнена под руководством проф. Б. А. Копылева.

Однако в литературе имеются лишь качественные указания о влиянии различных примесей фосфатного сырья на кристаллизацию нитрата кальция из азотнокислотных вытяжек фосфатов [9]. Конкретных количественных данных обнаружено не было.

Для исследования использовали азотнофосфорнокислотный раствор, отвечающий среднему составу азотнокислотной вытяжки, полученной разложением фосфорита Каратау 55%-ной HNO_3 в количестве 130% от стехиометрии на CaO, содержащий (%): CaO — 13,8; P_2O_5 — 8,88; HNO_3 — 8,5; CaO/P_2O_5 — 1,56. Примеси вводили в раствор в виде гидроокисей, растворяли их при температуре 50—60 °С. Приготовленные растворы анализировали на содержание компонентов общеизвестными методами [10, 11].

Кристаллизацию нитрата кальция из раствора во всех случаях проводили при определенном и постоянном начальном пересыщении. Для этого исходный раствор охлаждали до 5 °С и далее поддерживали эту температуру в течение двух часов. В процессе опыта отбирали пробы жидкой фазы, в которых определяли содержание CaO, P_2O_5 и примесей.

В охлажденный раствор для проведения кристаллизации нитрата кальция вводили затравку: 1—2 кристаллика $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ на 100 г раствора.

В этих условиях начало кристаллизации нитрата кальция из раствора вследствие высокого начального пересыщения во всех опытах визуально наблюдалось уже через 25—30 с после введения в раствор затравки $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными по кинетике кристаллизации нитрата кальция из азотнокислотных растворов фосфоритов Каратау [12, 13].

После начала кристаллизации идет все более ускоренное выделение и рост кристаллов нитрата кальция. На рис. 1 представлены кривые, характеризующие степень выделения нитрата кальция из чистого раствора во времени, а также в присутствии (~1%) примеси MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3. Выделение большей части нитрата кальция в отсутствие и в присутствии примесей происходит в течение первых 8—10 мин. По мере того, как концентрация соли в растворе приближается к концентрации насыщения, что соответствует степени выделения кальция 58—62%, кристаллизация нитрата кальция во времени замедляется. Равновесие в растворе во всех случаях достигается за 25—30 мин и в дальнейшем степень

выделения нитрата кальция из раствора остается почти постоянной.

Степень выделения кальция из искусственного раствора, не содержащего примесей, составляет за 30—35 мин 58%.

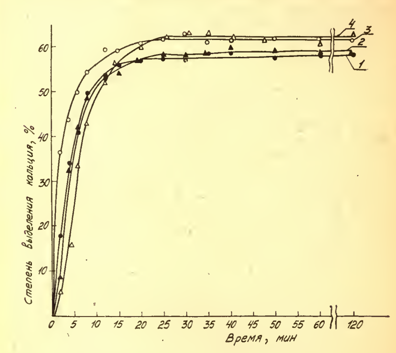


Рис. 1. Изменение во времени степени выделения нитрата кальция из искусственного азотнофосфорнокислотного раствора при +5 °С: *1* — в отсутствие примесей; *2* — в присутствии 0,99% Al_2O_3; *3* — в присутствии 1,17% MgO; *4* — в присутствии 0,92% Fe_2O_3

Введение в раствор примеси MgO (1—2%) благоприятно действует на кристаллизацию нитрата кальция, повышая степень его выделения на 2—4%. Так, при концентрации в растворе 2% MgO степень выделения кальция повышается с 58 до 62% (рис. 2).

Увеличение степени выделения кальция при содержании в растворе MgO объясняется снижением в присутствии магния растворимости нитрата кальция в системе $CaO—P_2O_5—N_2O_5—H_2O$ [14].

Присутствие в растворе Al_2O_3 (1—1,5%) также способствует кристаллизации нитрата кальция, увеличивая степень его выделения за 30—35 мин на 1—1,5%.

При увеличении в растворе содержания железа (до 1 %) степень выделения кальция за то же время увеличивается в среднем до 62,5%, т. е. на 4,5%. При дальнейшем увеличении

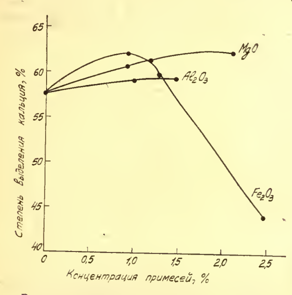


Рис. 2. Влияние вида примесей и их концентрации на степень выделения нитрата кальция из пересыщенного азотнофосфорнокислотного раствора через 35 мин при +5 °С

содержания Fe_2O_3 в растворе степень выделения кальция понижается. При концентрации 1,26% Fe_2O_3 она составляет 59—60%, а при концентрации 2,46% Fe_2O_3 — всего 44,5% (см. рис. 2). Такое действие примеси Fe_2O_3 при содержании в растворе свыше 1% связано, по-видимому, с образованием комплексов железа с участием P_2O_5. Вызванное этим уменьшение концентрации H_3PO_4, которая оказывает высаливающее действие на нитрат кальция в азотнофосфорнокислотном растворе, снижает и степень выделения его из раствора. В литературе, например, имеются сведения об образовании различных комплексов железа, алюминия и кальция в фосфорнокислотных растворах типа $Ca(Fe, Al) \cdot H(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [15, 16]

или типа $HFe(HPO_2)_4$ при азотнокислотной переработке фосфатов [17]. Образование аналогичных комплексов возможно и в данном случае.

При малом содержании примесей железа (до 1%) и алюминия (до 1,5%) в азотнофосфорнокислотном растворе вероятнее всего образование нитратов данных металлов, которые высаливают нитрат кальция и увеличивают тем самым степень выделения его из раствора.

Для определения влияния примесей фосфатного сырья на кристаллизацию нитрата кальция при постоянном содержании всех остальных компонентов сырья исследован процесс вымораживания кальциевой селитры при охлаждении до +8 °C вытяжки, полученной разложением фосфорита месторождения Кок-Джон азотной кислотой концентрации 56,7% HNO_3, взятой в количестве 120% от стехиометрической нормы на CaO в сырье. Исходный фосфорит содержал (мас. %): 23,5 P_2O_5; 42,0 CaO; 2,74 MgO; 1,04 Fe_2O_3; 0,29 Al_2O_3; 2,38 F, 10,7 CO_2 и 11,66 нерастворимого остатка. Содержание магния, алюминия и железа в исходном сырье изменяли добавлением MgO, $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$ к исходному фосфориту. При этом массовое отношение MgO/P_2O_5, Al_2O_3/P_2O_5 и Fe_2O_3/P_2O_5 в фосфорите менялось соответственно от 11,65 до 20,55%; 1,24 до 4% и 4,41 до 11,89%. Данные отношения приняты с учетом реального содержания магния, железа и алюминия в различных образцах фосфорита Каратау.

Как и для искусственного раствора, после введения затравки $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ кристаллизация нитрата кальция из азотнокислотной вытяжки протекает при +8 °C весьма быстро. Уже через 15 мин степень выделения $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ достигает 62—66% и кристаллизация нитрата кальция практически заканчивается через 45 мин.

Увеличение содержания MgO в сырье от 2,74 до 4,9%, т. е. увеличение отношения MgO/P_2O_5 от 11,65 до 20,55% при кристаллизации нитрата кальция в первые 15 мин приводит к небольшому уменьшению степени выделения кальция из вытяжки с 67 до 62,5%. Однако на конечной стадии кристаллизации через 180 мин степень выделения кальция такая же, как и в отсутствие в сырье дополнительного количества MgO (рис. 3 а).

Увеличение отношения в сырье Fe_2O_3/P_2O_5 с 4,41 до 6÷7,5% не только не снижает степени выделения кальция из раствора, но и несколько повышает ее через 180 мин ~ на 1—1,5%. Однако дальнейшее увеличение содержания железа

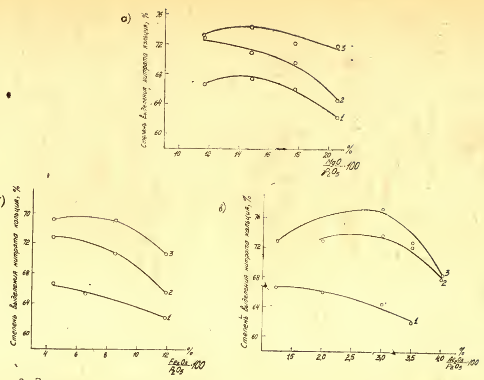


Рис. 3. Зависимость степени выделения нитрата кальция от изменения соотношения: *а* — $MgO : P_2O_5$; *б* — $Fe_2O_3 : P_2O_5$; *в* — $Al_2O_3 : P_2O_5$ в исходном сырье во времени (изохроны: 1—15, 2—30, 3—180 мин)

в сырье до отношения Fe_2O_3/P_2O_5, равного 12%, снижает степень вымораживания $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ с 75 до 71% (рис. 3 б).

Аналогичным образом изменяется степень выделения нитрата кальция при увеличении отношения в сырье Al_2O_3/P_2O_5 от 1,24 до 4,0%. Степень выделения $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ повышается с 73 до 77%, при увеличении Al_2O_3/P_2O_5 до 2,5%, а далее понижается до 68% (рис. 3 в).

Полученные результаты хорошо согласуются с данными по выделению нитрата кальция из искусственного азотнофосфорнокислотного раствора.

Таким образом, для получения сложных концентрированных удобрений азотнокислотным методом с вымораживанием нитрата кальция могут быть использованы фосфориты, содержащие значительные количества примесей.

Литература

1. Логинова А. И., Вольфкович С. И. — «ДАН СССР», 1946, т. 53, с. 729.
2. Марголис Ф. Г., Унаняиц Т. П. Производство комплексных удобрений. М., «Химия», 1968, 202 с.
3. Нывлт Я., Мичек Ф., Гаас К. — ЖПХ, 1962, т. 35, № 7, с. 1424—1427.
4. Вольфкович С. И., Соколовский А. А. — «Успехи химии», т. 43, № 3, 1974, с. 564—583.
5. Вольфкович С. И., Белопольский А. П., Логинова А. И. — «Изв. ДАН СССР», ОПХ, № 5, 1940, с. 105—107.
6. Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфоритов Каратау. Ташкент, «Фан», 1957, 450 с.
7. Беглов В. М. — «Узбекский химический журнал», 1972, № 5, с. 23—26.
8. Шакиров Ю. И. Автореф. канд. дис. ТашПи, 1965.
9. Химия — производству. Сборник статей. М., «Знание», 1974.
10. Кельман Ф. И., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., Госхимиздат, 1963.
11. Винник М. М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., «Химия», 1975, 215 с.
12. Ван Ли-шен. Автореф. канд. дис., ЛТИ им. Ленсовета, 1962.
13. Беглов В. М., Кондратьевская Л. Е. и др. Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП, М., 1974, вып. 29, с. 5—15.
14. Акимов Л. И. Автореф. канд. дис., ЛТИ им. Ленсовета, 1975.
15. Лапина Л. М. — «Успехи химии», 1968, 37, № 9, с. 1629—1631.
16. Fraziez A. W., Lehz J. R. — «J Agr. Food Chem», 1967, 15 (2), p. 348.
17. Касымова М. А. Автореф. канд. дис., Ташкент, 1973.

УДК 546.185—32:546.175—32

Н. В. ДМИТРИЕВА, Е. Б. ЯРОШ, Б. А. ДМИТРЕВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ФТОРА НА РЕТРОГРАДАЦИЮ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОДУКТАХ АММОНИЗАЦИИ СМЕСИ АЗОТНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ*

В литературе имеются сведения о системах NH_3—P_2O_5—MgO—H_2O [1] и NH_3—P_2O_5—N_2O_5—CaO—H_2O [2], содержащих ионы фтора. Известно, что присутствие фтора в магнийсодержащей фосфорной кислоте (из фосфоритов Каратау) увеличивает количество водорастворимой формы фосфорного ангидрида в продукте (аммофосе) за счет образования на разных стадиях аммонизации малорастворимых фтористых соединений типа MgF_2, $MgF_2 \cdot NH_4F$, CaF_2 и других, которые выводят часть катионов из процесса ретроградации, или усвояемых соединений типа $MgNH_4HFPO_4$. При нейтрализации азотнокислотной вытяжки присутствие иона фтора приводит к ретроградации водорастворимой формы фосфорного ангидрида вследствие образования фосфорных соединений с апатитовой структурой.

При производстве нитроаммофоски по методу, разработанному на кафедре ТНВ ЛТИ им. Ленсовета, в качестве полупродукта получают смесь азотной и фосфорной кислот, в которой содержится 80—90% фтора от приходящего с сырьем.

В процессе ее аммонизации происходит частичная ретроградация фосфорного ангидрида в водонерастворимую форму, вследствие образования фосфатов полуторных окислов, а также двузамещенных фосфатов кальция и магния, что приводит к ухудшению качества удобрения. Нами установлено, что наибольшее влияние на процесс ретроградации P_2O_5 (при отсутствии иона фтора) оказывает ион железа и в значительно меньшей степени другие примеси (Al_2O_3, MgO и CaO [3]).

Интерес представляет исследование влияния иона фтора на процесс ретроградации фосфорного ангидрида при аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот.

Опыты проводились как на растворах, приготовленных из реактивных кислот с введением в них всех перечисленных

* Работа выполнена под научным руководством проф. Б. А. Копылева.

выше примесей, так и на экстракционной смеси азотной и фосфорной кислот, полученной азотносернокислотным разложением фосфорита Каратау (месторождение Аксай), состава (мас. %) $P_2O_5=24,2$; $CaO=41,5$; $MgO=3,4$; $Fe_2O_3=1,2$; $Al_2O_3=0,9$; $CO_2=8,0$; $F=1,7$..

Фосфорит разлагали азотной кислотой и циркулирующей смесью азотной и фосфорной с установившимся содержанием примесей при температуре 60 °С в течение 1 ч. Затем в образовавшейся в азотнофосфорнокислотной вытяжке ион кальция связали серной кислотой в виде $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, в течение 30 мин. После дополнительного перемешивания (30 мин) пульпу разделяли на воронке Бюхнера. Состав использованных растворов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав азотнофосфорнокислотных растворов

№ раствора	Исходные растворы	Содержание основных компонентов, мас. %						
		P_2O_5	HNO_3	Fa_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	F
1	реактивные растворы	16,7 16,8	28,6 27,9	1,07 0,99	0,4 0,36	0,56 0,64	0,51 0,54	— 0,43
2	экстракционные растворы	13,4 14,9	26,5 26,8	0,23 0,25	0,2 0,14	1,2 1,03	0,41 0,32	— 0,84

Аммонизацию растворов проводили при 60 °С в цилиндрическом реакторе с мешалкой. Основное количество аммиака (~70—80%), необходимое для нейтрализации азотной кислоты и первого водородного иона фосфорной кислоты, подавали в течение первых 60 мин. После этого скорость подачи аммиака уменьшалась в ~3 раза с целью предотвращения ретроградации P_2O_5 за счет местных перещелачиваний. После достижения заданного значения pH пульпы, ее фильтровали в термостатированных условиях при 60 °С на фильтре с размером пор 160 мкм и анализировали на содержание основных компонентов. Результаты экспериментов представлены в табл. 2. В процессе нейтрализации реактивной смеси кислот (смесь 1), не содержащей иона фтора степень ретроградации P_2O_5 при pH=2 составляет 16,0%.

При этом соединения железа и алюминия практически полностью связываются в неусвояемую форму и в процессе дальнейшей аммонизации смеси до pH=5 количество водонерастворимых соединений увеличивается незначительно (на

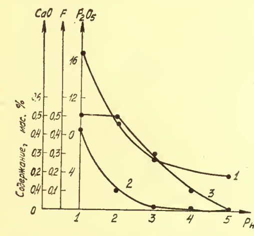
Таблица 2

Состав пульп, полученных при нейтрализации смесей кислот

Номер смеси	pH пульпы	Содержание основных компонентов, мас. %							$\frac{P_2O_{5\,усв}}{P_2O_{5\,общ}}$	$\frac{P_2O_{5\,вод}}{P_2O_{5\,общ}}$
			P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	F		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	2	общ	16,55	0,98	0,4	0,55	0,50	—	89,0	84,0
		усв.	14,7	0,48	0,20	0,47	0,49			
		вод.	13,9	сл.	0,10	0,41	0,49			
	3	общ.	16,4	0,99	0,36	0,55	0,50	—	88,0	84,0
		усв.	14,6	сл.	сл.	0,5	0,45			
		вод.	13,9	сл.	сл.	0,46	0,40			
	4	общ.	16,2	1,02	0,4	0,51	0,49	—	87,5	82,0
		усв.	14,2	сл.	сл.	0,48	0,4			
		вод.	13,4	сл.	сл.	0,38	0,34			
	5	общ.	16,3	1,01	0,38	0,52	0,50	—	87,0	80,0
		усв.	14,2	сл,	0,35	0,40	0,48			
		вод.	13,2	сл.	0,12	0,35	0,14			
2	2	общ.	16,5	0,93	0,36	0,57	0,5	0,43	87,0	81,5
		усв.	14,9	сл.	0,21	0,46	0,42			
		вод.	13,5	сл.	0,02	0,31	0,41			
	3	общ.	16,65	0,95	0,33	0,52	0,50	0,41	87,5	80,6
		усв.	14,7	сл.	0,02	0,46	0,49			
		вод.	13,3	сл.	сл.	0,42	0,47			
	4	общ.	16,1	0,95	0,32	0,60	0,51	0,42	88,5	82,0
		усв.	14,2	сл.	0,02	0,53	0,43			
		вод.	13,2	сл.	сл.	0,44	0,24			
	5	общ.	16,1	0,93	0,33	0,60	0,50	0,42	87,0	80
		усв.	13,9	сл.	0,02	0,54	0,41			
		вод.	12,9	сл.	сл.	0,33	0,24			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3	2	общ. усв. вод.	13,4 12,8 12,7	0,23 0,18 сл.	0,22 0,15 сл.	не опп.	0,40 0,38 0,20	—	95,4	94,6
	3	общ. усв. вод.	13,4 12,7 12,3	0,2 0,1 сл.	0,24 0,1 сл.	—	0,41 0,35 0,21	—	94,6	91,7
	4	общ. усв. вод.	13,3 12,5 12,0	0,21 сл. сл.	0,22 0,08 сл.	—	0,40 0,21 0,10	—	94,0	90,0
	5	общ. усв. вод.	13,2 12,5 11,7	0,31 ел. сл.	0,20 сл. сл.	—	0,38 0,18 0,1	—	94,5	88,4
4	2	общ. усв. вод.	13,5 13,5 13,0	0,25 0,2 сл.	0,14 0,1 сл.	—	0,38 0,35 0,25	0,84	100	96,2
	3	общ. усв. вод.	13,5 12,9 12,5	0,25 0,16 сл.	0,13 0,1 сл.	—	0,30 0,28 0,23	0,84	95,5	92,5
	4	общ. усв. вод.	13,4 12,2 11,8	0,24 сл. сл.	0,13 сл. сл.	—	0,34 0,15 0,10	0,85	90,0	88,0
	5	общ. усв. вод.	13,5 12,0 11,8	0,24 сл. сл.	0,13 сл. сл.	—	0,3 0,2 0,09	0,83	89,0	87,5

1,5—2% смесь 2) не оказывая существенного влияния на переход в водонерастворимые соединения фосфатов (рисунок). Наличие в растворе 0,43% фтора (смесь 2) не оказывает существенного влияния на переход в водонерастворимую форму фосфорного ангидрида. Аналогичные результаты получены при нейтрализации экстракционной смеси кислот (смеси 3 и 4). Основная масса соединений кальция и фтора вы-



Влияние pH пульпы на содержание основных компонентов в фильтрате (смесь 2): *1* — P_2O_5%; *2* — F%; *3* — CaO%

саливается аммиаком в твердую фазу уже при pH=2 в виде CaF_2 и дальнейшая аммонизация смеси кислот до pH=5, содержащей CaO до 1%, не изменяет количества водорастворимой формы фосфорного ангидрида. Однако при нейтрализации экстракционных растворов наблюдается меньшая степень ретроградации P_2O_5 (на 7,5—15%) чем для полученных из реактивных растворов, вследствие большого содержания в последних соединений железа (∼в 4 раза), и соединений алюминия (∼в 2 раза), чем в экстракционных растворах.

Таким образом, приведенные факты указывают на то, что присутствие фтор-иона в смесях азотной и фосфорной кислот, полученных в результате азотносернокислотной переработки фосфоритов, практически не влияет на ретроградацию фосфорного ангидрида.

Литература

1. Позин М. Е., Копылев Б. А., Ципарис А. Ю. В кн.: Технология минеральных удобрений. Вып. 5, Л., 1976, с. 128—131.
2. Brocher J. C., Lenlesty F. A. Agrichultural and food chemistry, vd. 6, № 11, (827—833), 1958.
3. Тезисы докладов X Всесоюзно-научно-межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Днепропетровск, 1976, с. 134.

УДК 631.82:546.04

В. С. ЧУПАЛОВ, С. Г. МАЙОРКИН

ВЫБОР ФАКТОРОВ ПРИ ПОСТРОЕНИИ СТАТИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РАВНОВЕСИЯ МНОГОФАЗНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ NO_x—HNO_3—H_2O

На современном этапе химическая термодинамика для описания равновесия целого ряда сложных многокомпонентных гетерогенных систем часто оказывается бессильной. Положение еще более усложняется, когда процессы взаимодействия в системе сопровождаются химической реакцией, число фаз увеличивается до трех и более, а измеряемые параметры или часть их носят условный характер. Преодолеть эти затруднения помогают широко применяемые ныне методы статистического моделирования. Однако получение хорошей математической модели сопряжено с трудностями как объективного, так и субъективного характера.

Одним из важных и сложных вопросов при статистическом анализе является вопрос выбора факторов — управляемых независимых переменных. Формально вопрос выбора числа факторов решается при помощи правила фаз Гиббса [1] при условии, что известен механизм процесса или, по крайней мере, известны продукты реакции при наличии в системе химического взаимодействия. Число факторов при этом равняется числу степеней свободы системы или ее вариантности. Однако практически, когда имеют дело со сложными системами, точное определение состава всех фаз затруднено и для характеристики часто пользуются условными параметрами, которые фактически являются либо суммой концентраций нескольких компонентов, либо их функцией, что зачастую вызывает трудности при обработке эксперимен-

тального материала. Для преодоления этих трудностей может быть использован следующий подход.

Рассмотрим для примера некоторую трехфазную систему, находящуюся в состоянии равновесия.

Фаза I A_1; B_1; $Г_1$; $Д_1$;

Фаза II A_2; B_2; E_2; $ГE_2$; $Д_2$

Фаза III A_3; B_3; $Г_3$; $Д_3$

P, T — const

В системе протекают реакции, которые можно записать в виде балансового уравнения

$$aA+bB+cE \rightleftarrows cГE+dД. \quad (1)$$

Несмотря на большое количество веществ в системе число независимых компонентов, согласно балансовому уравнению реакции (1), равно 4 [1] при этом число степеней свободы равно 3, т. е. число факторов в системе, которое можно менять произвольно без нарушения числа фаз равно трем. Можно утверждать, что при построении статистической модели всей рассматриваемой равновесной системы в качестве факторов может быть выбрана любая рассмотренная выше группа независимых в пределах одной фазы параметров, причем число их должно быть равно трем. Действительно, равновесие в системе можно обеспечивать регулированием состава только одной фазы независимо от общего числа фаз. Состав любой фазы однозначно определяется значениями рассмотренных выше трех независимых параметров как в пределах данной фазы, так и нескольких фаз. Для случая, приведенного на рисунке, модель системы может быть построена в виде следующих функциональных зависимостей:

$$\varphi=f(A_1,\ B_1,\ T),$$
$$\varphi=f(ГE_2,\ Д_2,\ T),$$
$$\varphi=f(A_1,\ Г_3,\ T) \text{ и т. д.}$$

Здесь φ — интересующая исследователя функция.

Предположим, что при исследовании системы параметры, определяемые по фазе III, носят условный характер, т. е. они являются функциями концентраций нескольких компонентов. В рассматриваемой фазе имеем

$$M=f(Г_3,\ A_3,\ Д_3),$$
$$N=f(A_3,\ Д_3),$$

$$R=f(B_3, \Gamma_3),$$
$$G=f(A_3, B_3).$$

Здесь M, N, R, G — экспериментально устанавливаемые параметры (фаза III), характеризующие некоторые суммы концентраций компонентов или другие физико-химические свойства фазы. Используя рассмотренный подход, определяем группу независимых параметров, наиболее интересную с точки зрения поставленных задач технологического или физикохимического характера. Независимость определяемых параметров в пределах одной фазы, как правило, легко устанавливается при анализе экспериментальных данных. Число факторов, очевидно, также должно быть равно трем. Таким образом, интересующая нас зависимость может быть получена с использованием в качестве факторов следующих групп независимых параметров: (M, N, R); (M, R, T); (M, N, T) и т. д.

Таким образом, выбор факторов при построении статистической модели для описания многофазных многокомпонентных равновесных систем может производиться следующим образом:

а) по правилу фаз Гиббса определяется число степеней свободы C системы, т. е. наименьшее число факторов;

б) для каждой фазы определяется группа из C независимых параметров, однозначно определяющих (прямо или косвенно) состав данной фазы.

Рассмотрим теперь возможность использования рассмотренного подхода при изучении равновесия в двухфазной многокомпонентной системе HNO_3—H_2O — окислы азота. Равновесие в этой системе изучалось многими исследователями [2—7]. Однако данные по равновесию достаточно противоречивы. Процессы переработки окислов азота сопровождаются многочисленными реакциями как в газовой, так и в жидкой фазе [7]. В то же время расчеты равновесных условий проводятся согласно балансовому уравнению

$$3NO_2+H_2O \rightleftarrows 2HNO_3+NO \qquad (2)$$

с использованием величины

$$\lg K_1 = \lg \frac{P_{NO}}{P^3_{NO_2}}$$

как функции концентрации кислоты и температуры.

Следует заметить, что согласно балансовому уравнению (2) при взаимодействии трех молей NO_2 с водой должен выделяться 1 моль NO, но при определенных конкретных физико-химических условиях может происходить нарушение этой закономерности. Так при $t=-10\,^{\circ}C$ количество выделившейся окиси азота составляет всего 1/5 часть от поглощенного NO_2 [7]; при концентрациях кислоты более 55% происходит физическое растворение окислов, в области общей кислотности менее 30 мас. % HNO_3 весьма устойчива азотистая кислота. Анализ наших и литературных данных показывает, что расчет равновесных условий только по стехиометрии балансовой реакции в широком диапазоне изменения физико-химических условий может привести к ошибочным результатам.

В работе [8] показано, что использование зависимости $\lg K_1 = f(C_{HNO_3}, t)$ в расчетах равновесных составов фаз весьма неточно вследствие неучета влияния растворенных окислов азота на равновесие в системе. Различные исследователи под концентрацией азотной кислоты понимали либо содержание HNO_3 в растворе, отдутом от окислов азота инертным газом, либо условную концентрацию HNO_3, получаемую за вычетом из общей кислотности содержания растворенных окислов азота в пересчете на N_2O_4, N_2O_3 или HNO_2. В любом случае при расчете равновесных условий растворенные окислы азота совершенно не учитывались.

Заметим также, что пересчет растворенных окислов азота на N_2O_4 или $N_2O_3(HNO_2)$ весьма условен и при значительных количествах может привести к существенным ошибкам. Методика раздельного определения содержания окислов азота и азотной кислоты с использованием дифференцирующего растворителя — ацетона [8] при содержании растворенных окислов азота более 3 мас. %, весьма неточна вследствие частичной переработки окислов азота в азотную кислоту при внесении навески раствора в ацетон. Использование метода отдувки [6, 8] также не может быть рекомендовано для статической обработки, так как в ходе процесса частично отдуваются вода и азотная кислота.

Поскольку определить истинный состав равновесной жидкой фазы системы в настоящее время не представляется возможным, наиболее правильно, по нашему мнению, использование следующих характеристик: общей кислотности раствора, т. е. суммарного содержания соединений связанного азота в пересчете на HNO_3 и количества окислительно-вос-

становительных эквивалентов недоокисленных форм азота на единицу массы раствора — параметр D.

Анализ экспериментальных данных по равновесию свидетельствует, что между общей кислотностью раствора и параметром D отсутствует корреляция (табл.), т. е. они

Таблица экспериментальных данных по равновесию в системе $HNO_3—H_2O—NO_x$

№ п/п	Температура, °К	Равновесный состав газовой фазы		Равновесный состав жидкой фазы	
		P_{NO_x}, ата	Степень окисления α, %	$C_{общ}$, мас. % HNO_3	D ок.-восст., мг-экв / г р-ра
1	293	0,06	89	53,1	0,15
2		0,058	76	51,1	0,165
3		0,067	52	46,8	0,16
4		0,066	27	43,4	0,20
5		0,15	50	47,7	0,350
6		0,16	60	52,3	0,360
7		0,153	20,5	42,8	0,359
8		0,157	15,5	39,7	0,388
9		0,152	6,04	33,4	0,322
10		0,286	77	61,3	0,545
11		0,277	82	63,7	0,556
12		0,293	58	54,5	0,605
13		0,299	29	47,6	0,620
14	303	0,148	50	45,4	0,197
15		0,156	60	50,4	0,194
16		0,152	90	53,9	0,182
17		0,150	80	41,3	0,301
18		0,155	15,5	37,6	0,306
19		0,153	9,9	32,2	0,308
20		0,306	24,4	46,9	0,46
21		0,294	36	50,9	0,431
22		0,288	77	59,2	0,465
23		0,285	58	51,7	0,47

могут быть использованы как независимые факторы при построении статистической модели. В работе [8] доказано, что рассматриваемая система является трехвариантной. Таким образом, для описания ее равновесия необходимо и достаточно определить три независимых параметра. Так, например, не зная истинного состава жидкой фазы, которая может содержать HNO_3, H_2O, NO_2, N_2O_4, N_2O_3, HNO_2, и т. д., но, определив общую кислотность раствора и D, можно опреде-

лить равновесное парциальное давление окислов азота по следующим закономерностям:

$$P_{NO_x}=f(C_{общ}, D, T),$$

$$P_{NO}=f(C_{общ}, D, T) \text{ и т. д.}$$

или по парциальным давлениям окислов рассчитать состав жидкой фазы:

$$C_{общ}=f(P_{NO_x}, \alpha, T),$$

$$D=f(P_{NO_x}, \alpha, T).$$

Возможность использования предложенной модели выбора факторов проверено на трехфазной системе HNO_3—H_2O — органический агент — NO_x с предварительным проведением корреляционного анализа. В результате проверки было установлено полное совпадение в выборе факторов по обеим методикам.

Литература

1. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М., «Химия», 1975, с. 584.
2. Burdick C., Freed E. — «J. Am. Chem. Soc.», 1921. 43, 518—530.
3. Chambers F. S., Cherwood T. K. — J. Am. Chem. Soc.», 1937, 59, 2, 316, 319.
4. Denbigh K. G., Prince A. J. — «J. Chem. Soc.», 1947, 790—801.
5. Teobald H. — Chem. Ing. Techn.», 40, 15, 1968.
6. Терещенко Л. Я., Панов В. П. Труды СЗПИ, 1972, № 21, Л., «Химия и металлургия», с. 3—6.
7. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. Изд. 3-е. М., «Химия», 1970, с. 494.
8. Куча М. И. Автореф. канд. дис. Л., Изд. ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1975.

УДК 546.175—323:547.233.217.2

В. П. ПАНОВ, А. В. ЮРАСОВ, Л. Я. ТЕРЕЩЕНКО

ЭКСТРАКЦИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ 100%-ным *ТРИ-Н*-ОКТИЛАМИНОМ

В настоящее время экстракция аминами находит все большее применение в промышленных масштабах. Хорошая экстракционная способность, селективность, большая емкость позволяют использовать данные вещества в процессах разделения и концентрирования веществ. Исследование экстракции аминами проводилось, как правило, растворами аминов в органических легколетучих растворителях [1, 4—7].

Однако использование растворов аминов не всегда целесообразно из-за высокой летучести растворителя.

Нами исследовано распределение HNO_3 и H_2O между неразбавленным *три-н*-октиламином и водными растворами азотной кислоты. Экстракцию проводили в делительной воронке при встряхивании фаз в течение 10 мин. Опытным путем было установлено, что этого времени достаточно для установления равновесия.

Содержание азотной кислоты в органической фазе определяли методом потенциометрического титрования в среде ацетона [2], воды по методу Фишера [3]. Амин — слабое органическое основание полностью извлекает азотную кислоту [1] из водных растворов до содержания в органической фазе ~ 1 моля HNO_3 на моль амина. После связывания амина в мононитрат в качестве экстрагента выступает уже соль Амин $H^+NO_3^-$.

При соотношении HNO_3 : Амин <1 система характеризуется наличием трех фаз — водной, фаз чистого амина и мононитрата. В литературе имеются сведения [8] о практической нерастворимости мононитрата в фазе амина. Вероятно появление солевой фазы является следствием проявления значительных кулоновских сил и специфической сольватации компонентов фазы мононитрата молекулами чистого ТОА.

Определение концентрации кислоты в фазе соли показало, что наблюдается некоторое отклонение от стехиометрии реакции нейтрализации. Фактическое значение концентрации HNO_3 в фазе соли ниже, чем это следует из уравнения

$$\text{ТОА}_{\text{орг}} + HNO_{3\,\text{вод}} \longrightarrow [\text{ТОА}\ H^+NO_3^-]_{\text{орг}}. \qquad (1)$$

Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии корреляции между степенью насыщения экстрагента мононитратом (E, доли единицы) и степенью отклонения процесса экстракции (ψ, доли единицы) от стехиометрии реакции нейтрализации (таблица).

Состав солевой фазы

Содержание в солевой фазе, мас. %		E, доли ед.	ψ, доли ед.	Мольное соотношение [ТОА] : $[HNO_3]$: $[H_2O]$		
HNO_3	H_2O					
10,85	2,04	0,44	—0,29	1	0,67	0,45
11,90	2,70	0,72	—0,20	1	0,76	0,60
12,28	3,50	0,80	—0,17	1	0,79	0,78
12,50	—	0,89	—0,16	—	—	—
13,05	3,86	1,00	—0,12	1	0,85	0,88

Отрицательные значения ψ указывают на меньшее содержание HNO_3 в фазе соли, чем следует по уравнению (1). Возможно, что это связано с образованием ассоциатов мононитрата и амина. Исчезновение фазы чистого амина наблюдалось при содержании HNO_3 $\sim$13 мас. %, причем соотно-

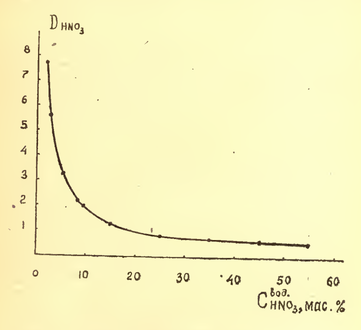


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения HNO_3 от состава водной фазы

шение компонентов ТОА : HNO_3 : H_2O при этом составляло [1] : [0,85] : [0,88]. Изменение мольного соотношения компонентов в фазе соли (см. таблицу) при наличии трех жидких фаз и практически полном извлечении HNO_3 из водной фазы свидетельствует о сложном характере взаимодействия компонентов.

При экстракции мононитратом азотной кислоты коэффициент распределения (при выражении концентрации в мас. %) резко уменьшается до содержания HNO_3 в водной фазе $\sim$10 мас. %, а при повышении концентрации более 27 мас. % практически не меняется (рис. 1).

Излом зависимости $\lg C^{орг}_{HNO_3} = f(\lg C^{вод}_{HNO_3})$ при 27 мас. % HNO_3 в водной фазе отражает качественное изменение механизма процесса экстракции после достижения соотношения ТОА : HNO_3 = 1 : 2 (рис. 2).

Равновесное содержание HNO_3 в органической фазе в зависимости от концентрации кислоты в водной фазе может

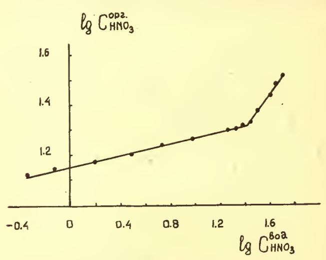


Рис. 2. Изотерма распределения азотной кислоты между водной фазой и мононитратом ТОА при 20 °С

быть достаточно точно определено по следующим уравнениям:

$$1{,}15C^{орг}_{HNO_3} = \left(C^{вод}_{HNO_3}\right)^{0{,}122} \text{ для области } 0 < C^{вод}_{HNO_3} \leqslant 27 \text{ мас. } \%,$$

$$0{,}363C^{орг}_{HNO_3} = \left(C^{вод}_{HNO_3}\right)^{0{,}63} \text{ для области } 27 \leqslant C^{вод}_{HNO_3} < 55 \text{ мас. } \%.$$

Полученные данные свидетельствуют о физическом распределении HNO_3 после достижения в органической фазе мольного соотношения ТОА : HNO_3 = 1 : 2.

Представляется интересным рассмотреть закономерности соэкстракции воды в изученном процессе. В литературе подобных сведений при использовании 100%-ного ТОА не обнаружено. В присутствии органических растворителей [4—7] рост концентрации HNO_3 приводит к увеличению содержания H_2O, что связывают с гидратацией мононитрата. Степень

гидратации зависит от типа растворителя и уменьшается в ряду циклогексан>n-ксилол≥бензол>толулол>четыреххлористый углерод>хлороформ.

При использовании 100%-ного ТОА обнаруживаются специфические особенности соэкстракции воды.

При наличии трех фаз с увеличением концентрации HNO_3 в солевой фазе возрастает и содержание H_2O (рис. 3), что

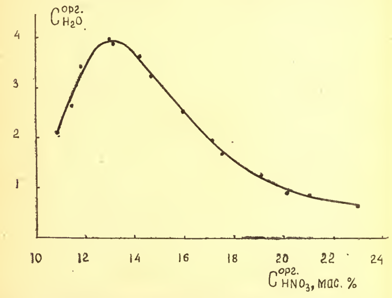


Рис. 3. Влияние концентрации HNO_3 в органической фазе на растворимость в ней воды

может быть следствием гидратации мононитрата. Содержание воды определяется в этом случае не только концентрацией мононитрата, но, вероятно, и содержанием в солевой фазе амина (см. таблицу).

При экстракции азотной кислоты мононитратом до соотношения ТОА : HNO_3=1 : 2 концентрация H_2O резко уменьшается, что обусловлено образованием посредством водородных связей более прочного комплекса ТОА·HNO_3·HNO_3, чем ТОА·HNO_3·H_2O и приводит к высаливанию воды. При дальнейшем увеличении концентрации HNO_3 в органической фазе происходит извлечение HNO_3 практически в безводной форме.

Содержание H_2O в органической фазе (мас. %) при концентрации HNO_3 в водной фазе в пределах $0 < C^{\text{вод}}_{HNO_3} < 25$ мас. % можно определить по формуле

$$C^{\text{орг}}_{H_2O} = 6{,}8025 \lg\left(100 - C^{\text{вод}}_{HNO_3}\right) - 13{,}0436.$$

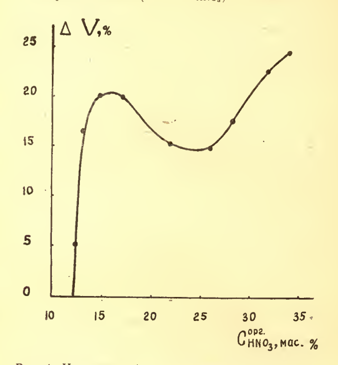


Рис. 4. Изменение объема органической фазы ($\Delta V = \frac{V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}}{V_{\text{нач}}} 100$) %, от концентрации в ней азотной кислоты

На сложный характер взаимодействия компонентов, зависящий от состава фазы, указывает и изменение объема органической фазы при постоянном количестве исходного амина (рис. 4). По-видимому, максимум на кривой, соответствующий ~13 мас. % HNO_3 обусловлен структурирующим действием воды, связанной в комплекс $TOA \cdot HNO_3 \cdot H_2O$. Далее происходит образование более плотных упаковок комплексов $TOA \cdot 2HNO_3$, что является причиной минимума рассматри-

ваемой функции. Последующее увеличение прироста объема органической фазы связано с физическим распределением азотной кислоты.

Проведенное исследование подтвердило целесообразность использования ТОА для полного извлечения азотной кислоты из ее водных растворов и показан сложный характер взаимодействия компонентов органической фазы в зависимости от состава. Следует отдельно рассматривать равновесие в системе ТОА—HNO_3—H_2O при экстракции HNO_3 амином с образованием двух органических фаз и процесс экстракции HNO_3 мононитратом амина.

Литература

1. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М., Атомиздат, 1970.
2. Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А. Кислотноосновное титрование в неводных средах. М., «Химия», 1967, с. 191.
3. Лайтинен Г. А. Химический анализ. М., «Химия», 1966, с. 655.
4. Фомин В. В., Потапова В. Т. — ЖНХ, 8, № 4, 1963, с. 900—1002.
5. Knoch W. JINC, 27, 9, 1965, с. 2075—2091.
6. Захаров-Нарциссов О. Н., Очкин А. В. — ЖНХ, 1968, № 13, с. 1719.
7. Högfeldt E., Bolander B. — «Acta chem. Scand», 1964. 18, 2, 548—552.
8. Волк В. И., Розен А. М., Барабаш А. И. — «Радиохимия», 18, 2, 1976, с. 247—250.

УДК 546.175—323:546.05:541.8

А. В. ЮРАСОВ *

О ВЫДЕЛЕНИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СИСТЕМЫ АЗОТНАЯ КИСЛОТА — ВОДА — *ТРИ-Н*-ОКТИЛАМИН

Решение вопроса использования триоктиламинов как экстрагентов для извлечения азотной кислоты из отходящих слабых растворов или для других практических целей во многом будет определяться возможностью регенерации экстрагента. Для регенерации экстрагентов предлагают использовать противоточную промывку водой, термические способы, способы, основанные на выделении целевого компонента с помощью химической реакции и т. д. [1—3]. Отдельные работы [3], имеющиеся по регенерации аминов, посвящены

* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, проф. Л. Я. Терещенко, канд. техн. наук, доц. В. П. Панова.

вопросам реэкстракции HNO_3 водой и растворами щелочей, однако водная промывка может обеспечить только выделение азотной кислоты, не связанной в мононитрат, т. е. не обеспечивает полной регенерации амина.

Проверка возможности использования термических методов выделения HNO_3 показала, что при температурах более 120 °С и давлении 150 мм рт. ст. происходит выделение в паровую фазу HNO_3, но процесс сопровождается деструкцией экстрагента и разложением кислоты до окислов. ИК-спектры термически регенерированного амина показали наличие характеристической полосы поглощений группы $C{=}O$ (1700 $см^{-1}$), т. е. подвердили практическую нецелесообразность термических методов регенерации ТОА.

Наиболее интересным с практической стороны является метод выделения азотной кислоты в виде нитрата аммония при продувке газообразным аммиаком. Литературные данные свидетельствуют о практически полной нерастворимости ТОА в растворах NH_4NO_3 и NN_4HO_3 в ТОА [4], других данных по рассматриваемому вопросу мы не обнаружили.

При обработке газообразным аммиаком системы HNO_3—H_2O — ТОА при 20—25 °С образующиеся кристаллы NH_4NO_3 оседали на дно реактора вследствие большой разности плотностей ТОА (0,815 г/$см^3$) и NH_4NO_3 (1,438 г/$см^3$). Однако кристаллы NH_4NO_3 содержали некоторое количество ТОА, что при подобной организации процесса регенерации приведет к потерям экстрагента.

Более рационально проводить выделение азотной кислоты газообразным аммиаком из растворов HNO_3—H_2O—ТОА в присутствии водной фазы — раствора нитрата аммония. При проведении опытов соотношение органического раствора HNO_3 и водного раствора (насыщенного) NH_4NO_3 брали из расчета, чтобы количество образующегося NH_4NO_3 за счет процесса аммонизации составляло 60—70% от веса водной фазы, при меньшем количестве водной фазы возможен физический унос NH_4NO_3 с регенерированными аминами.

Проведенные эксперименты показали, что процесс нейтрализации протекает ступенчато, сначала нейтрализуется «свободная» HNO_3, в конце процесса в реакцию с аммиаком вступает азотная кислота, связанная в мононитрат, образующийся нитрат аммония переходит в водную фазу.

Состав солевой фазы зависит от соотношения органического и водного растворов, состава органического раствора и температуры проведения процесса. В отсутствие водной фа-

зы возможно получение в системе растворов NH_4NO_3 в пересчете на $NH_4NO_3/NH_4NO_3+H_2O$ 80—90% без учета использования тепла нейтрализации. При 20—50 °С легко осуществлялся процесс с выделением образующегося NH_4NO_3 в ходе реакции в виде быстро оседающих кристаллов, причем система быстро и четко разделялась на три фазы: фазу амина, насыщенного водного раствора NH_4NO_3 и твердую фазу нитрата аммония. Элементарный анализ солевой фазы на углерод показал отсутствие ТОА, что подтверждает литературные данные и свидетельствует о практическом отсутствии потерь ТОА с водными растворами.

Результаты экспериментов свидетельствуют, что при содержании HNO_3 в исходном органическом растворе 10—25 мас. % степень выделения кислоты составляла 92—97%, а концентрация азотной кислоты в продутом воздухом амине не превышала 1 мас. %. Проведение экстракции HNO_3 триоктиламином и последующей регенерации амина в течение 5 циклов показало, что экстракционные свойства ТОА не изменяются и не происходит деструкции.

Таким образом, проведенное исследование свидетельствует о целесообразности использования аммиачной регенерации триоктиламина в присутствии насыщенного водного раствора нитрата аммония с выделением HNO_3 в виде кристаллического продукта NH_4NO_3.

Литература

1. Бателье А. и др. — «Атомная техника за рубежом», 1969, № 3, с. 23.
2. Регенерация кислот аминами. Отчет КАЭ США ORNL — 3836. 1966, с. 193; Nucl. sci. Abstrs, 1966, с. 9049.
3. Blundi P. et al. Industr. and Engng Chem, 1967, **29**, 1119.
4. Мазуренко Е. А. Справочник по экстракции. Киев, «Техника», 1972.

УДК 541.49:(547.426.24+546.175—323+546.212)

В. П. ПАНОВ, Л. Я. ТЕРЕЩЕНКО, Л. Н. ВАНЮШЕВА, Н. Н. СОЛОВЬЕВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ АЗОТНАЯ КИСЛОТА — ВОДА — ТРИБУТИЛФОСФАТ

Имеющая практическое значение система HNO_3—H_2O—ТБФ исследуется в течение длительного времени различными авторами [1—8]. Подавляющая часть работ посвяще-

на изучению распределения азотной кислоты и воды между водной и органической фазами. В связи с этим указанная выше система наиболее изучена в интервале концентраций HNO_3 в ТБФ от 0 до 20 мас. %. Все авторы приходят к выводу об образовании сольвата состава ТБФ·HNO_3. Объяснение процессов взаимодействия в системе при содержании HNO_3 более 20 мас. %, на наш взгляд, наиболее обосновано в работах [9, 10].

Изученные нами закономерности изменения давления паров компонентов системы HNO_3—H_2O—ТБФ в зависимости от ее состава [11] в определенной мере согласуются с мнением авторов [9, 10] о следующем механизме взаимодействия компонентов раствора:

$$(BuO)_3PO\cdots H{-}O{-}N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}\cdots HOH\cdots\begin{smallmatrix}O\searrow\\ O\nearrow\end{smallmatrix}N{-}OH\cdots$$

Однако изучение вязкости системы HNO_3—H_2O—ТБФ в интервале концентрации HNO_3 от 0 до 40 мас. % и H_2O от 0 до 3 мас. % свидетельствует о более сложном, чем предложенный в работах [9, 10], механизме взаимодействия компонентов системы. Зависимость вязкости растворов от содержания HNO_3 имеет сложный характер (рис. 1). Согласно экспериментальным данным на кривых имеются два максимума: при концентрации HNO_3 в растворе ~12 мас. % (молярное отношение HNO_3 : ТБФ = 1 : 1,73) и ~31—32 мас. % (молярное отношение HNO_3 : ТБФ = 2 : 1) и один минимум при концентрации HNO_3 ~19 мас. % (молярное отношение HNO_3 : ТБФ = 1 : 1).

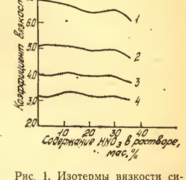


Рис. 1. Изотермы вязкости системы HNO_3—ТБФ. Температура, °С: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30. Точность эксперимента $+5\cdot10^{-3}$ сПз

Наличие максимума на изотерме вязкости при молярном отношении HNO_3 : ТБФ = 1 : 1,73, на наш взгляд, является следствием образования сольватов ТБФ(ТБФ·HNO_3) за счет дипольного взаимодействия молекулы ТБФ с комплексом ТБФ·HNO_3. Иррациональный ха-

рактер экстремума (см. рис. 1) свидетельствует о слабом электростратическом взаимодействии этих диполей. Результаты изучения влияния температуры на вязкость свидетельствуют о возможной ассоциации молекул ТБФ при низких

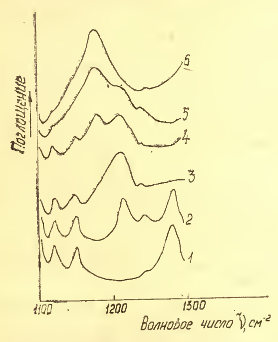


Рис. 2. Полосы, отнесенные к валентным колебанням группы Р=0 ТБФ в системе HNO_3—ТБФ. Молярное отношенне HNO_3 : ТБФ: *1* — 0 : 1; *2* — 0,5 : 1; *3* — 1 : 1; *4* — 1,5 : 1; *5* — 2 : 1; *6* — 3 : 1

температурах, причем прочность указанных ассоциатов не меньше, чем сольватов ТБФ(ТБФ·HNO_3).

Увеличение концентрации HNO_3 до 19 мас. % приводит к уменьшению вязкости, что связано с образованием прочных комплексов ТБФ·HNO_3 и соответствующим разрушением сольватов ТБФ(ТБФ·HNO_3).

При дальнейшем увеличении содержания HNO_3 на изотермах вязкости появляется второй максимум. Для уточнения вопроса о возможном образовании в системе комплексов

ТБФ·$2HNO_3$ были сняты ИК-спектры растворов (спектрофотометр ИR-20, скорость сканирования 64 $см^{-1}$/мин, область 700—2000 $см^{-1}$). Полученные данные в основном согласуются с результатами работ [9, 10]. Однако имеются некоторые расхождения для растворов с содержанием HNO_3 более 20 мас. % (рис. 2, таблица).

Таблица

Волновые числа ($см^{-1}$) полосы поглощения фосфорильного кислорода ТБФ в системе HNO_3—ТБФ

0 : 1	0,5 : 1	0,75 : 1	1 : 1	1,5 : 1	2 : 1	3 : 1	Молярное отношение HNO_3 : ТБФ
1283	1283 1213	1283 1213	1213	1213 1180	1180	1180	
1272	1272 1204		1204		1194		[9, 10]

Небольшие расхождения в положении полос фосфорильного кислорода ТБФ (см. таблицу) можно отнести к разнице скоростей и направлений (ИR-20 и ИКС-14) сканирования.

При увеличении концентрации HNO_3 выше 20 мас. % исчезает полоса поглощения, относимая к поглощению фосфорильного кислорода в комплексе ТБФ·HNO_3 и появляется новая полоса, которая может быть отнесена только к комплексу ТБФ·$2HNO_3$. Характерно, что в интервале отношения молярных концентраций HNO_3 : ТБФ от 1 : 1 до 2 : 1 две полосы 1213 $см^{-1}$ и 1180 $см^{-1}$ существуют одновременно и раздельно. Присоединение к молекуле ТБФ двух молекул HNO_3 является допустимым, так как находящийся в состоянии sp^2 гибридизации фосфорильный кислород имеет две орбитали, способные образовывать водородные связи.

Смещение полос колебаний нитрогруппы HNO_3 при изменении состава растворов подтверждает сказанное выше. Полоса валентного антисимметричного колебания группы NO_2 (в чистой жидкой $HNO_3 \sim 1676$ $см^{-1}$) перемещается на 1650 $см^{-1}$ в растворах, содержащих от 0 до 2 мас. % HNO_3 в ТБФ, что доказывает образование прочной водородной связи протона HNO_3 с электрондонорной группой [9, 10]. В сольвате ТБФ·$2HNO_3$ связь каждой из молекул азотной кислоты с ТБФ слабее, чем связь между ТБФ и HNO_3 в комплексе ТБФ·HNO_3, это может быть объяснено взаимным

отталкиванием молекул HNO_3 и подтверждается данными по давлению паров над системой HNO_3—H_2O—ТБФ [11]. Поэтому полоса валентного антисимметричного колебания группы NO_2 в комплексе ТБФ·$2HNO_3$ должна быть смещена в сторону больших волновых чисел по сравнению с положением аналогичной полосы в комплексе ТБФ·HNO_3. Увеличение концентрации HNO_3 более 20 мас. % приводит к постепенному смещению указанной выше полосы нитрогруппы в сторону больших волновых чисел (от 1650 до 1670 $см^{-1}$), что объясняется наложением полос сольватов ТБФ·HNO_3 и ТБФ·$2HNO_3$.

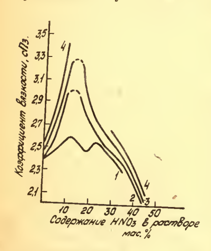


Рис. 3. Изотермы вязкости (t=40 °C) тройной системы HNO_3—H_2O—ТБФ. Концентрация воды, мас. %: *1* — 0; *2* — 1; *3* — 2; *4* — 3. Точность эксперимента $\pm 5\cdot 10^{-3}$ сПз

Дальнейшее увеличение концентрации HNO_3 (более 32 мас. %) приводит к уменьшению вязкости растворов, полоса поглощения фосфорильного кислорода при этом не претерпевает изменения. Этот факт свидетельствует об относительно слабом структурировании растворов за счет молекул HNO_3 и при концентрации HNO_3 более 32 мас. % можно рассматривать систему как растворы ТБФ·$2HNO_3$ в азотной кислоте.

Увеличение концентрации воды при прочих равных условиях приводит к повышению вязкости системы, причем особенно значительно до концентрации 1 мас. % (рис. 3). Этот факт свидетельствует о структурировании растворов системы водой. Протоны воды могут присоединяться как к фосфорильному кислороду ТБФ, так и к кислородным атомам нитрогрупп. При этом молекулы H_2O будут увеличивать размеры сольватов и соединять их между собой. Следует отметить, что и при наличии H_2O на изотермах вязкости наблюдается излом при концентрации HNO_3 в системе 31—32 мас. %. Изучение давления паров воды над системой HNO_3—H_2O—ТБФ подтверждает, что H_2O наименее прочно связана с комплексами ТБФ·HNO_3 по механизму ТБФ·$HNO_3 \cdots H_2O \cdots HNO_3 \times$

×ТБФ и гораздо прочнее — с комплексами ТБФ·2HNO_3 по механизму

$$ТБФ \vdots \begin{matrix} \cdot HNO_3 \cdots H \\ \cdot HNO_3 \cdots H \end{matrix} \rangle O,$$

о чем свидетельствует резкое падение давления паров H_2O для растворов, содержащих более 19 мас. % HNO_3 [11].

Отметим, что интерпретация данных по вязкости растворов основывалась на теории образования комплексов молекул, соединенных водородными связями, учет вклада заполнения структурных пустот не производился [12]. Соответствие данных вискозиметрии с результатами, полученными методом ИК-спектроскопии, позволяет сделать вывод о хорошей применимости указанной выше теории при интерпретации результатов вискозиметрических экспериментов в системе HNO_3—H_2O—ТБФ.

Литература

1. Tuck D. C. — «J. Chem. Soc.», 2783 (1958)
2. Фомин В. В., Майорова Е. Н. ЖНХ, 1, 1703 (1956); ЖПХ, 3, 540 (1958).
3. Alkock K., Gsimely S. — «Trans. Farad. Soc.», 52, 39 (1956).
4. Ннколаев А. В. с сотр. — «ДАН, СССР», 127, 578 (1959), Изв. СОАН, № 10, 80 (1962); «ДАН СССР», 145, 1064 (1962); 147, 386 (1962); 160, 841 (1965); 162, 1317 (1965), Раднохнмня, 8, 702 (1966).
5. Розен А. М. с сотр. Раднохимия, 4, 591 (1962); ЖПХ, 8, 1003 (1963).
6. Peppard D. F., Ferraro J. K. — J. Inorg. Nucl. Chem.», 1960, 15, 365.
7. Biddle P. et al. — «J. Inorg. Nucl. Chem», 1967, 29, 2615.
8. Davis W. et al. — «J. Inorg. Nucl. Chem», 1966, 28, 2001.
9. Пушленков М. Ф., Комаров Е. В., Шуренкова М. Е. — ЖСХ, (1961), 2, 682.
10. Комаров Е. В. Днссертация на сонсканне ученой степеин доктора хнмических наук, Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1970.
11. Ванюшева Л. Н., Панов В. П., Терещенко Л. Я., Маринина Н. Н. Сб. научных трудов ЛИТЛП нм. С. М. Кирова, (1976), № XVII, с. 28—32.
12. Эрден-Груз Т. Явлення переноса в водиых растворах. М., «Мир», 1976.

УДК 661.846.43:53.096

З. Н. БАРАНОВИЧ, Е. И. МИГУНОВА, О. Н. ВЕСЕЛОВА, И. Н. ЛУКАШЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ РАСТВОРОВ НИТРАТА МАГНИЯ

Метод концентрирования слабой азотной кислоты с помощью нитрата магния находит все большее применение [1], так как обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционным способом концентрирования с помощью серной кислоты. В первую очередь снижаются затраты энергии, уменьшаются удельные капитальные вложения, повышается качество продукции, уменьшается коррозия оборудования и т. д.

Основные энергетические затраты на процесс концентрирования определяются расходом пара на получение плава нитрата магния. Выбор оптимальных условий проведения процесса выпаривания растворов $Mg(NO_3)_2$ невозможен без данных по температурам кипения системы $Mg(NO_3)_2—H_2O$, которые будут определять не только затраты пара, но и его параметры. Литературные сведения ограничиваются лишь концентрационным интервалом 0—50 мас. % $Mg(NO_3)_2$ при атмосферном давлении. Следует отметить, что в настоящий момент ведутся работы по определению оптимальных вариантов технологического оформления процесса концентрирования с точки зрения поиска рационального давления как на стадии ректификации смесей $HNO_3—H_2O—Mg(NO_3)_2$, так и на стадии выпаривания, в том числе применение вакуума. В настоящей работе приведены результаты определения температур кипения системы $Mg(NO_3)_2—H_2O$ в широком концентрационном интервале при давлениях 100—760 мм рт. ст.

Для приготовления растворов использовали свежеприготовленный $Mg(NO_3)_2$ [6]. Растворы с концентрацией $Mg(NO_3)_2$, превышающей концентрацию нитрата магния в исходном продукте, готовили расплавлением и последующим испарением соли в эбулиометре. Температуры кипения растворов определялись в эбулиометре типа Свентославского с точностью ±0,5 °С. Раствор анализировали на содержание Mg^{2+} и на NO_3^- [4].

При увеличении концентрации нитрата магния от 18,6 до 52 мас. % температура кипения плавно возрастает от 101,5 до 126 °С. Дальнейшее увеличение концентрации соли при-

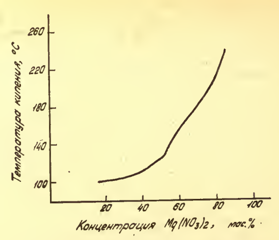


Рис. 1. Зависимость температур кипения растворов нитрата магния от их состава при 760 мм рт. ст.

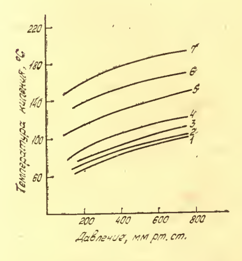


Рис. 2. Влияние давления на температуры кипения системы $Mg(NO_3)_2$—H_2O в растворах, мас. %: *1* — 18,6; *2* — 28,7; *3* — 39,6; *4* — 50,4; *5* — 60,6; *6* — 68,7; 7—75

водит к появлению излома на кривой $t_к = f(C_{Mg(NO_3)_2})$ (рис. 1) в пределах 52—70 мас. %. В указанной области происходит переход гексагидрата нитрата магния, являющегося комплексным соединением [2, 5] в двухводный кристаллогидрат. Для разрушения комплекса требуется дополнительная энергия, что и приводит к резкому возрастанию температур кипения растворов в этой области.

Температуры кипения растворов нитрата магния с содержанием 70—80 мас. % $Mg(NO_3)_2$ при 760 мм рт. ст. изменяются в пределах от 178 до 210 °С. Следовательно, использование атмосферного давления на стадии выпаривания растворов до указанных концентраций потребует затрат пара высоких параметров. Рациональнее проводить выпаривание растворов нитрата магния при пониженных давлениях. Как показали эксперименты, уменьшение давления от 760 до 100 мм рт. ст. для 75%-ного раствора приводит к снижению температуры кипения примерно на 45 °С. Аналогичное изменение температур кипения наблюдается и при других концентрациях соли (рис. 2).

Таким образом, полученные данные существенно расширяют имеющиеся сведения по температурам кипения растворов нитрата магния, что имеет практическое значение для выбора оптимальных условий проведения различных стадий процесса концентрирования азотной кислоты с помощью нитрата магния.

Литература

1. Sloan J. L., Janioson J. M. — «Ind. Chem.», 1960, 36, 165.
2. Справочник азотчика. Т. 2, М., «Химия», 1967, с. 112.
3. Отчет ЛИТЛП им. С. М. Кирова. Исследование физико-химических характеристик системы HNO_3—$Mg(NO_3)_2$—H_2O. Л., 1975, с. 44.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.—Л., «Химия», 1965, с. 696, 555.
5. Куратова Т. С., Ивашина Т. А., Терешкевич М. О. Термодинамические характеристики концентрационных растворов нитратов элементов II группы при высоких температурах. — «Журнал физической химии», 1976, 50 (4), 873.
6. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М., «Химия», 1974, с. 217.

УДК 542.74.631.841.1

В. Н. КИСЕЛЬНИКОВ, В. С. РОМАНОВ, В. Я. ЛЕБЕДЕВ, М. И. КРУЧИНИН

СУШКА СУЛЬФАТА АММОНИЯ В АППАРАТАХ СО ВЗВЕШЕННЫМ СЛОЕМ

Сульфат аммония относится к числу наиболее распространенных минеральных удобрений. Часто его получают из отходов коксовых, органических и других производств. При этом в продукте содержится значительное количество органических примесей. Особую роль в получении товарного сульфата аммония играет его сушка.

Сушильные установки с кипящим слоем, используемые для обезвоживания сульфата аммония не лишены существенных, на наш взгляд, недостатков, которые отмечались нами и ранее [1]. Одним из этих недостатков является трудность обработки материалов, склонных к слипанию и комкованию. Представителем таких продуктов является сульфат аммония.

Нами было проведено всестороннее обследование промышленных аппаратов псевдоожиженного слоя, предназначенных для обезвоживания кристаллического сульфата аммония, содержащего органические примеси. В ходе обследования было выяснено, что эти сушильные аппараты работают весьма неудовлетворительно. Так, например, при проектной мощности сушилок 5—6 т/ч их реальная производительность не превышает 2—2,5 т/ч высушенного сульфата аммония при обеспечении конечной влажности, предусмотренной техническими условиями. Некоторые результаты обследования представлены на рис. 1 и 2, из которых видно, что сушилки кипящего слоя работают неэкономично с очень высокими значениями удельных расходов тепла и воздуха.

В последние годы получают применение комбинированные сушильные аппараты с различными тепловыми и гидродинамическими режимами. Особенно большое распространение получили различные комбинации циклонных аппаратов. На кафедре процессов и аппаратов Ивановского химико-технологического института была разработана комбинированная сушилка типа циклон — пневмотруба — вихревой слой [2]. Проведенные лабораторные исследования по сушке сульфата аммония в этом аппарате показали надежность ее работы. При исследовании процесса сушки сульфата аммония на ла-

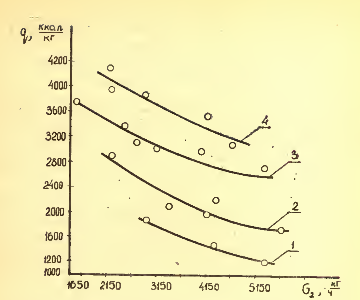


Рис. 1. Зависимость удельного расхода тепла от производительности сушилки. Температура поступающего воздуха, °C: *1* — 120; *2* — 125; *3* — 130; *4* — 135

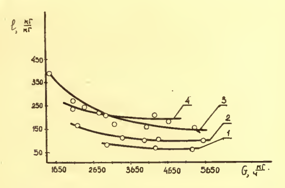


Рис. 2. Изменение удельного расхода воздуха в зависимости от производительности сушилки. Температура поступающего воздуха, °C: *1* — 120; *2* — 125; *3* — 130; *4* — 135

бораторной установке для уменьшения числа опытов были использованы методы математического планирования [3]. В качестве регулируемых параметров были выбраны следующие: X_1 и X_2 — расход воздуха на пневмотрубу и в аппарат вихревого слоя, нм³/ч; X_3 и X_4 — температуры воздуха на входе в пневмотрубу и аппарат вихревого слоя; X_5 — расход влажного материала, кг/ч.

Интервалы и уровни варьирования регулируемых величин представлены в табл. 1.

Таблица 1

Регулируемые параметры	X_1, нм³/ч	X_2, нм³/ч	X_3, °С	X_4, °С	X_5, кг/ч
Уровни					
Основной	93,75	81,75	145	85	111,85
Верхний	103,50	88,50	170	100	132,20
Нижний	84,00	75,00	120	70	91,50
Шаг	9,75	6,75	25	15	20,35

Основными исследуемыми параметрами являлась конечная влажность высушиваемого материала — Y_1, при постоянной начальной влажности продукта 3,2%. Для получения более полного представления о процессе сушки сульфата аммония изучению подлежали: Y_2 — температура воздуха на выходе из циклона, °С; Y_3 — температура воздуха на выходе из аппарата с вихревым слоем; Y_4 — температура воздуха на выходе из пневмотрубы; Y_5 — температура материала на выходе из сушилки; Y_6 — температура материала на выходе из циклона; Y_7 — температура материала на выходе из пневмотрубы; Y_8 — влажность материала на выходе из циклона; Y_9 — влажность материала на выходе из пневмотрубы.

Контроль температуры теплоносителя по трактам сушилки осуществлялся с помощью термопар. Температура и влажность сульфата аммония по трактам определялась методом отбора проб материала.

При экспериментальном исследовании процесса сушки сульфата аммония была использована дробная реплика факторного эксперимента типа 2^{5-2}. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7	Y_8	Y_9
0,049	55,5	85,0	120,0	76,0	35,5	52,5	0,905	0,107
0,058	50,0	80,0	95,0	65,5	31,0	46,0	1,380	0,116
0,063	45,0	65,0	86,0	65,0	34,5	40,0	1,300	0,121
0,032	48,0	78,5	102,5	71,0	35.0	47,5	0,860	0,140
0,061	45,0	72,0	85,0	65,5	33,0	48,0	0,980	0,082
0,031	55,0	86,0	100,0	74,0	34,0	50,5	0,740	0,042
0,029	46,0	70,0	102,5	61,5	32,5	47,0	1,020	0,054
0,027	58,0	87,0	124,0	73,0	35,0	65,0	0,400	0,041

В результате обработки опытных данных были получены следующие регрессионные уравнения:

$$Y_1=0{,}04375-0{,}00225X_1-0{,}001X_2-0{,}0025X_3-0{,}0005X_4+ +0{,}0125X_5$$

$$Y_2=50{,}3125+0{,}8125X_1+1{,}3125X_2+4{,}3125X_3+0{,}5625X_4- -1{,}4375X_5$$

$$Y_3=77{,}9375+0{,}5625X_1+0{,}9375X_2+6{,}5625X_3+2{,}4375X_4- -2{,}4375X_5$$

$$Y_4=101{,}75+6{,}125X_1+6{,}125X_2+8X_3+0{,}125X_4-55X_5$$

$$Y_5=69{,}9375+0{,}0625X_1+2{,}3125X_2+3{,}1875X_3+2{,}6875X_4- -9375X_5$$

$$Y_6=33{,}8125+0{,}1875X_1+1{,}1875X_2+0{,}0625X_3+0{,}8625X_4- -0{,}3125X_5$$

$$Y_7=49{,}5925+3{,}5625X_1+1{,}625X_2+3{,}9375X_3+0{,}0625X_4- -2{,}9375X_5$$

$$Y_8=0{,}048125-0{,}130875X_1-0{,}081875X_2-0{,}091875X_3- 0{,}076875X_4+0{,}193125X_5$$

$$Y_9=0{,}089125-0{,}015625X_1+0{,}013125X_2-0{,}012625X_3+ +0{,}006125X_4+0{,}019875X_5.$$

Проверка показала, что полученные уравнения адекватно описывают процесс сушки без учета парных взаимодействий. При этом критерий Фишера изменялся в пределах: расчетный $4{,}07\geqslant Fi_{расч}\geqslant 0{,}078$ и табличное значение $5{,}79\geqslant Fi_{табл}\geqslant 3{,}98$. При исследовании процесса сушки сульфата аммония было обнаружено, что при температуре уходящего воздуха из циклона ниже 50 °С, наблюдается налипание продукта на

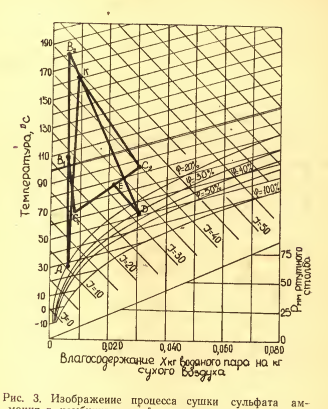


Рис. 3. Изображеиие процесса сушки сульфата аммоиия в комбииироваиной сушилке с вихревым слоем: AB_1 — процесс иагрева воздуха, поступающего с аппарата с вихревым слоем; AB_2 — процесс иагрева воздуха, поступающего в пиевмотрубу; B_2D — процесс смешеиия воздуха, поступающего в пиевмотрубу с инжектируемым отработанным газом; B_1C_1 — процесс сушки в вихревом слое; KC_2 — процесс сушки в пиевмотрубе; ED — процесс сушки в циклоие

его стенки, поэтому оптимизация процесса проводилась при контроле выходной температуры воздуха. На основные регулируемые параметры были наложены следующие условия (исходя из гидродинамических режимов и свойств сульфата аммония):

$$X_1 \leqslant 117{,}3 \text{ нм}^3/\text{ч};$$
$$X_2 \leqslant 102{,}5 \text{ нм}^3/\text{ч};$$
$$X_3 \leqslant 180\,^\circ\text{C};$$
$$X_4 \leqslant 110\,^\circ\text{C}.$$

Значения параметров X_1—X_4 не варьировались. Шаг изменения производительности принят равным 20 кг/ч. Максимальная производительность при температуре воздуха на выходе из циклона 53 °С составляет 252 кг/ч при стандартной конечной влажности сульфата аммония.

Для наглядного изображения процесс сушки сульфата аммония в комбинированной сушилке построен в I—X диаграмме, которая представлена на рис. 3, из которого видно, что загрузка влажного продукта в циклон вполне оправдывает себя, так как сушильный процесс протекает в нем довольно интенсивно.

Литература

1. Кисельников В. Н., Вялков В. В., Лебедев В. Я. Труды МХТИ, 1968, Юбилейный выпуск, с. 135.
2. Кисельников В. Н., Романов В. С., Лебедев В. Я., Вулков В. В., Кручинин М. И. Авт. свид. № 456630, Бюлл. изобр. № 2, 1975.
3. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., «Наука», 1965, с. 21—60.

УДК 622.364.1:631.89.

А. С. АХМЕТОВ, Л. И. АКИМОВ

О ВЛИЯНИИ КАЛЬЦИЯ НА ОБЕСФТОРИВАНИЕ АЗОТНОФОСФОРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ *

При азотнокислотном разложении фосфатов фтор в основном переходит в раствор в виде кремнефтористоводородной кислоты, так как в составе флотированного апатита

---

* Работа выполнена под руководством проф. докт. техн. наук Б. А. Копылева и ст. преп., канд. техн. наук Б. А. Дмитревского.

всегда имеется кремневая кислота в количествах, вполне достаточных для связывания фтористоводородной кислоты, первично образованной при разложении апатита [1].

На основании анализа имеющихся методов выделения фтора из азотнокислотной вытяжки наиболее целесообразным следует считать выделение фтора в виде трудно растворимых солей щелочных металлов, которые образуются при взаимодействии кремнефтористоводородной кислоты с солями натрия или калия по реакциям:

$$H_2SiF_6+2NaCl=Na_2SiF_6+2HCl,$$
$$H_2SiF_6+K_2CO_3=K_2SiF_6+CO_2+H_2O.$$

Известно [2, 3], что при обесфторивании фосфорной кислоты сернокислым натрием, кальцинированной содой, хлористым натрием при норме солей 150—300% от стехиометрии на фтор в кислоте можно осадить до 80—85% фтора. В случае обесфторивания азотнокислотной вытяжки для достижения такой же степени обесфторивания количество натриевой соли должно быть не менее 300% (по отношению к стехиометрическому). Литературных данных по обесфториванию азотнофосфорнокислых растворов солями натрия и калия при различном содержании в растворе кальция недостаточно. Поэтому нами дополнительно изучено обесфторивание растворов, образующихся на различных стадиях производства сложных удобрений азотнокислотным разложением фосфатов с вымораживанием нитрата кальция.

Представляло интерес исследование осаждения фтора из смеси азотной и фосфорной кислот концентрацией 30% (с отношением $HNO_3:H_3PO_4=0,5:1$), содержащей фтор в количестве $\sqrt{1,48}$%. Исследовано осаждение фтора солями калия и натрия при температурах —10; +10, 30, 50 °С, норме 100, 150, 200, 300% от стехиометрии и времени осаждения 30—60 мин. Установлено, что с уменьшением температуры степень выделения фтора из азотнофосфорнокислого раствора резко возрастает, что объясняется малой растворимостью кремнефторидов натрия и калия при этих условиях. Так, понижение температуры от 50 до 10 °С приводит к увеличению степени осаждения фтора натриевыми солями с 61 до 87,1%, а солями калия с 80 до 96,7% (рис. 1). Степень осаждения фтора солями калия выше, чем солями натрия. Это связано с тем, что растворимость кремнефторида калия в этих условиях значительно ниже растворимости кремнефторида натрия. Увеличение нормы осадителя от 100 до 300% приводит

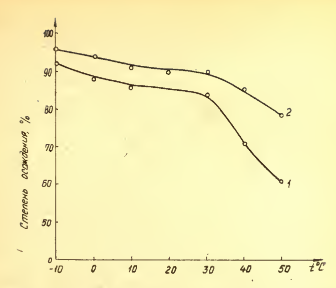


Рис. 1. Влияние температуры иа степеиь осаждения фтора из смеси азотиой и фосфориой кислот (соотиошеиие $HNO_3 : H_3PO_4 = 0{,}5 : 1$, норма осадителя 200%): *1* — осадитель Na_2CO_3; *2* — осадитель KNO_3

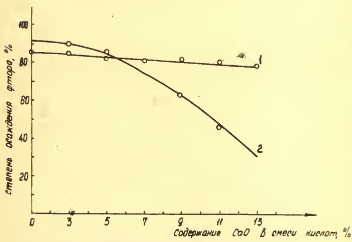


Рис. 2. Влияиие добавок кальция иа степеиь осаждеиия фтора из смеси азотиой и фосфорной кислот при температуре 30 °С и иорме осадителя 200%: *1* — осадитель Na_2CO_3; *2* — осадитель KNO_3

к повышению степени обесфторивания азотнофосфорнокислых растворов солями щелочных металлов (табл. 1). Так, например, увеличение нормы от 100 до 200% повышает степень обесфторивания содой с 72,9 до 88,5%, а азотнокислым калием с 75 до 90%. Дальнейшее увеличение нормы осадителя незначительно повышает степень осаждения фтора.

Таблица 1

Влияние нормы осадителя на степень осаждения фтора из смеси азотной и фосфорной кислот с отношением $HNO_3 : H_3PO_4 = 0,5 : 1$ при 30 °С

Показатели процесса	Норма осадителя, %			
	100	150	200	300
Конечное содержание F в растворе, %	Осадитель Na_2CO_3			
	0,40	0.33	0,24	0,17
	Осадитель KNO_3			
	0,35	0,30	0,15	0,09
Степень осаждения, F, %	Осадитель Na_2CO_3			
	72,9	78,0	84,0	88,5
	Осадитель KNO_2			
	75,0	80,0	90,0	94,3

При норме соды 300% от стехиометрии степень осаждения Na_2SiF_6 увеличивается всего на 4,5% с 84 до 88,5% по сравнению с нормой 200%. Аналогичные результаты получены при использовании для осаждения солей калия (см. рис. 1). Для имитации азотнокислотной вытяжки с различной степенью вымораживания нитрата кальция нами в смесь азотной и фосфорной кислот вводилось различное количество кальция с 13 до 3% CaO, что соответствует степени вымораживания до 90%. Увеличение содержания кальция в растворе незначительно влияет на степень осаждения фтора солями натрия и резко снижает степень осаждения фтора из азотнофосфорнокислого раствора солями калия (рис. 2). Это еще раз подтверждает образование в этих условиях двойной соли $Ca(NO_3)_2 \cdot KNO_3 \cdot H_2O$, присутствие которой препятствует образованию и осаждению K_2SiF_6 [1]. Как видно из рис. 2, увеличение содержания ионов кальция с 3 до 13% понижает степень осаждения фтора азотнокислотным калием с 90,1 до 31%.

Опыты с азотнокислотными вытяжками, образованными при разложении апатита 58%-ной азотной кислотой при 50 °С (нормой кислоты 120% по отношению к стехиометрии на CaO) также подтвердили, что присутствие ионов кальция снижает степень осаждения фтора солями калия. Нами исследовано осаждение фтора солями натрия и калия из азотнокислотных вытяжек с отделением нитрата кальция методом вымораживания на 0, 60, 90%. Из азотнокислотной вытяжки, содержащей исходное количество нитрата кальция (13% CaO) можно осадить при температуре 30 °С солями натрия до 81,9% а солями калия — 49,4% фтора, содержащегося в растворе (табл. 2). С уменьшением содержания кальция в азотнофосфорнокислом растворе степень осаждения фтора солями натрия и калия увеличивается. Особенно резко возрастает степень осаждения фтора солями калия. Так, например, (см. табл. 1) при норме соли 200% от стехиометрии

Таблица 2

Влияние нормы осадителя на степень осаждения фтора из азотнофосфорнокислых растворов при 30 °С

Содержание кальция в растворе, % CaO	Степень выделения нитрата кальция из азотнокислотной вытяжки, %	Исходное содержание фтора в ртстворе, %	Норма осадителя, %	Конечное содержание фтора в растворе, % Na_2CO_3	Конечное содержание фтора в растворе, % KNO_3	Степень обесфторивания, % Na_2CO_3	Степень обесфторивания, % KNO_3
1	2	3	4	5	6	7	8
13,9	—	0,89	100	0,30	0,83	65,8	6,8
			150	0,25	0,79	72,5	11,2
			200	0,19	0,78	78,4	18,3
			300	0,16	0,44	81,9	49,4
8,3	60	1,21	100	0,45	0,79	69,3	34,5
			150	0,30	0,49	74,8	59,8
			200	0,23	0,26	81,1	78,3
			300	0,11	0,22	84,3	80,4
3,0	90	1,64	100	0,49	0,40	70,1	76,0
			150	0,29	0,28	82,2	83,0
			200	0,21	0,17	87,4	90,2
			300	0,17	0,12	90,2	92,3

на фтор из азотнофосфорнокислого раствора, полученного после вымораживания нитрата кальция на 90%, можно осадить солями натрия до 87%, а калия — до 90,2% фтора, содержащегося в растворе.

Таким образом, из полученных данных видно, что при производстве сложных удобрений азотнокислотной переработкой фосфатов с вымораживанием нитрата кальция целесообразнее осаждать фтор солями калия и натрия из маточного раствора после предварительного отделения нитрата кальция.

Литература

1. Марголис Ф. Г., Унанянц Т. П. Производство комплексных удобрений. М., «Химия», 1968, с. 127.
2. Гофман И. Л. Тр. НИУИФ, вып. 147, 1940, с. 23.
3. Клевке В. А., Поляков Н. Н., Арсеньева Л. З. Технология азотных удобрений. М., Госхимиздат, 1956.

УДК 631.82.85 **Работы кафедры техиологни иерганнческих веществ ЛТИ им. Ленсовета по Миннеральным удобрениям** (к 150-летию ЛТИ им. Ленсовета). Позин М. Е., Копылев Б. А. — В кн.: Технология миеральных удобреиий. Межвузовский сборник трудов, Л., 1978, с. 3.

Приведены материалы, отражающие работы кафедры технологии иеоргаиических веществ в области теоретических и прикладиых исследований по технологии миеральных удобреиий. Кратко отражеиа роль кафедры в подготовке иижеиеров-технологов и развнтии химической промышлеиности за период ее существования с 1871 года.

Обобщеиы результаты теоретических и прикладиых работ по кристаллизации сульфата кальция при разложении фосфатов разными миеральными кислотами — сериой, фосфориой, азотиой и др., выделению и утилизации фтористых соедииений, по переработке доломитизироваиных фосфоритов.

УДК 661.631. **Краткне нтогн исследоваиий кафедры электротермни в области техиологнн фосфора.** Ершов В. А. Техиология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов, Л., 1977, с. 17.

В статье приводятся итоги работы кафедры в области электротермического метода получеиия фосфора. Рассмотреиие условий работы печи позволило предложить зонную модель печи и исследовать условия работы каждой зоиы. Определен характер связи между током и иапряжением, кинетические характеристики взаимодействия фосфата кальция с углеродом, влияиие модуля кислотности. Специальио изучался процесс обжига электрода и даиы рекомендации по повышенню надежности их работы. Библ. 12.

УДК 661.632.11:067.11. **Влняине гнпса на фильтующне свойства обезмагненных фосфорнтов.** Треущенко Н. Н., Копылев Б. А., Третьякова Р. Г., Бельченко Г. В., Райкова И. С. — В ки.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 21.

Изучено влияние твердой и жидкой фаз на фильтрующие свойсгва гипса, образующегося обработкой разбавленными растворами сериой кислоты кальцита и доломита как в отсутствие, так и в присутствии составляющих компонентов фосфорита (апатита, нерастворимого остатка, полуторных окислов). Исследоваиие проведеио примеиительно к процессу двустадийной экстракции фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау с предварительным их обезмагииванием серной кислотой в растворах сульфата магиия.

Показано, что определяющее влиянне на фильтрующие свойства осадков при обезмагииваиии оказывает присутствие гипса; введеиие в жидкую фазу до 25% сульфата магиия оказывает стабилизирующее действие на фильтрующие свойства осадков.

Рис. 4, библ. 5.

УДК 541.8:(546.46.226+546.226—325+546.185—325+546.12). **Исследование растворимости в системе** $MgSO_4—H_2SO_4—H_3PO_4—H_2O$ при 60 °С. Костылева Л. В., Бараиович З. Н. — В ки.: Техиология мииеральиых удобреиий. Межвузовский сбориик № 2, Л., 1978, с. 29.

Исследоваиа растворимость сульфата магиия в диапазоие измеиеиия коицеитраций сериой кислоты от 0 до 60 мас. %, фосфориой — от 0 до 75 мас. % изотермическим методом. Показаио высаливающее действие сериой и фосфориой кислот иа сульфат магиия, причем высаливающее действие сериой кислоты более зиачительиое. Состав твердой фазы зависит от коицеитрации кислот в растворе, и, чем больше содержаиие кислот, тем меиьше водиость гидратов сульфата магиия.

Табл. 1, рис. 1, библ. 8.

УДК 661.632.17. **Топохимические особеиности взаимодействия апатита с растворами системы** $MgSO_4—H_3PO_4—H_2O$. Ждаиова М. В., Урецкая М. В. Гуллер Б. Д. — В ки.: Техиология мииеральиых удобреиий. Межвузовский сбориик, № 2, Л., 1978, с. 33.

Исследоваио топохимическое взаимодействие аппатита с фосфорнокислотиыми растворами, содержащими добавки сульфата магиия. Устаиовлеиы предельиые коицеитраци фосфориой кислоты и сульфата магиия, при которых выделяющийся сульфат кальция формирует иа зериах апатита рыхлые сульфатиые покровы, ие оказывающие существениого торможеиия реакции разложеиия.

Табл. 1, библ. 5, рис. 3.

УДК 661.632.2:661.634.2. **Изучеиие процесса смешеиия киигисеппского фосфорита и фосфориой кислоты.** Зиию к Р. Ю., Шапкии М. А., Бабиков В. П. — В ки.: Техиология мииеральиых удобреиий. Межвузовский сбориик, № 2, Л., 1978, с. 38.

Исследоваио взаимодействие киигисеппского фосфорита и термической, а также экстракциоииой фосфориой кислоты в условиях кратковремеииого (15—120 с) коитакта реагеитов. Выявлеио иаличие экстремума по извлечеиию в жидкую фазу соедииеиий магиия при времеии взаимодействия 30—60 с. Указаииый факт объясиеи, пересыщеиием растворов малорастворимыми соедииеииями магиия и, в частиости, фторидом магния.

Табл. 1, рис. 4, библ. 7.

УДК 66.013; 628.5; 661.632; 541.124. **Скорость окислеиия элемеитарного фосфора воздухом в водиых суспеизиях.** Никаидров И. С„ Загурская В. В., Ким П. П. — В ки.: Техиология мииеральиых удобреиий. Межвузовский сбориик № 2, Л., 1978, с. 44.

Приведены даииые по скорости окислеиия фосфора в суспеизии пыли электрофильтра кислородом воздуха. Устаиовлеиа взаимосвязь скорости окислеиия с размерами твердых частиц суспеизии. Сравиеиием даииых окислеиия фосфора воздухом и отгоики иертиым газом показаиа соизмеримость скоростей отгоики и окисления фосфора. Выявлеио окислеиие зиачительиой части фосфора по схеме: возгоика — окислеиие сорбция.

Табл. 1, рис. 3, библ. 8.

УДК 661.635.41. **Влияние избытка и недостатка фосфорной кислоты от стехиометрической нормы на процесс разложения нитрита кальция.** Перетрутов А. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 51.

Приведены данные исследования процесса разложения нитрита кальция фосфорной кислотой при соотношении исходных реагентов ($P_2O_5 : CaO$), равном 0,8—2,0. Установлено, что в изученном интервале изменения отношения реагентов степень разложения практически не изменяется и достигает при температуре 60 °С за 30 мин 98%.

Табл. 1, рис. 2.

УДК 661.635.41. **Влияние добавок нитрата кальция на процесс разложения нитрита фосфорной кислотой.** Перетрутов А. А., Никандров И. С. — В кн.: Технология минеральных удобрений, Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 54.

В работе изложены результаты исследований по разработке совместного способа получения концентрированных окислов азота и кормового преципитата. Определено влияние присутствия нитрата кальция, изучены закономерности аммонизации растворов разложения, выведено уравнение и построена номограмма для расчетов степени осаждения P_2O_5 в ходе нейтрализации.

Табл. 3, рис. 2, библ. 1.

УДК 66.074.324.3; 66.011. **Оптимизация процесса получения нитрита кальция.** Ким П. П., Овчинников В. Д. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 59.

Проведено исследование по определению оптимальных параметров абсорбции окислов азота суспензией гидроокиси кальция при условии максимального выхода нитрита кальция методом «крутого восхождения». Были найдены условия близкие к оптимальным, при этом выход основного продукта составлял 92,83%.

Табл. 1, библ. 4.

УДК 631.859.12+661.635.214. **Получение калийного суперфосфата путем бисульфатного (гидросульфатного) разложения бедного фосфорита.** Червиц М. Я., Карякин Ю. В. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 61.

При перетирании в шаровой мельнице в течение 4 ч смеси 1 вес. ч. фосфорита с содержанием 13—14% P_2O_5 с 0,8 вес. ч. гидросульфата калия получается продукт, который после дозревания в течение 2 ч при 105 °С представляет собой удобрение с содержанием свыше 22% питательных веществ. Степень перехода P_2O_5 фосфорита в усваемую форму составляет свыше 95%.

Ретроградация удобрения в течение 5 месяцев не приводит к необратимым потерям P_2O_5.

Показано, что при получении калийного суперфосфата предел отношения $P_2O_3 \cdot 100/P_2O_5$ может быть значительно выше 7—8 без ухудшения качества продукта.

Табл. 2, рис. 3, библ. 11.

УДК 661.634.061.5.628.34. **Применение аминов для осветления азотнокислотной вытяжки.** Балабанович Я. К., Смородинов А. В., Лаптев М. Я. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 67.

Приведены результаты лабораторных исследований по очистке азотнокислотной вытяжки от взвешенных и коллоидных примесей. Показано, что применение комбинации реагента АНП и флокулянта полиакриламида значительно интенсифицирует скорость осветления вытяжки. Предложена аппаратурно-технологическая схема осветления, включающая гравитационное отстаивание, интенсифицированное применением реагентов, и фильтрование на намывных фильтрах.

Табл. 1, рис. 2, библ. 1.

УДК 661.632.85. **Влияние примесей на кристаллизацию нитрата кальция из азотнокислотных вытяжек фосфатов.** Акимов Л. И., Морозова Г. А., Дмитревский Б. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов № 2, Л., 1978, с. 71.

В статье изложены результаты исследований по влиянию основных примесей (MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3), содержащихся в фосфоритах Каратау, на скорость кристаллизации нитрата кальция и степень его выделения как из искусственного раствора, так и из натуральной азотнокислотной вытяжки фосфорита.

Показано, что переходящие в раствор при азотнокислотном разложении фосфоритов примеси не ухудшают процесса кристаллизации из раствора основной соли, что позволяет вовлечь в производство сложных удобрений азотнокислотным разложением с последующим вымораживанием $Ca(NO_3)_2$ рядовые и обедненные фосфориты Каратау.

Рис. 3, библ. 17.

УДК 546.185—32:546.175—32. **Влияние ионов фтора на ретроградацию водорастворимых компонентов в продуктах аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот.** Дмитриева Н. В., Ярош Е. Б., Дмитревский Б. А. «Технология минеральных удобрений», Межвузовский сборник трудов № 2, Л., 1978, с. 78.

Изучено влияние иона фтора на ретроградацию водорастворимой формы фосфорного ангидрида при аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот. Установлено, что ион фтора практически не оказывает влияния на перераспределение форм P_2O_5 как в растворах приготовленных из реактивных кислот, так и в экстракционной смеси азотной и фосфорной кислот, полученной в результате азотносернокислотной переработки фосфоритов.

Табл. 2, рис. 1.

УДК 631.82:546.04. **Выбор факторов при построении статистических моделей равновесия многофазных многокомпонентных систем на примере системы NO_x—HNO_3—H_2O.** Чупалов В. С., Майоркин С. Г. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 83.

Предложена методика выбора факторов для построения статистических моделей равновесия в сложных многофазных многокомпонентных

системах с использованием правила Гнббса. На примере системы $H_2O—HNO_3—NO_x$ показана возможность описания равновесия в системе по группе условных параметров, однозначно определяющих состав одной из фаз системы. Анализ результатов, полученных по традиционной и предлагаемым методикам, показал их идентичность.

Табл. 1, рис. 1, библ. 8.

УДК 546.175—323:547.233.217.2. **Экстракция азотной кислоты 100%-ным *три-н*-октиламином.** Панов В. П., Юрасов А. В., Терещенко Л. Я. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 88.

Исследовано экстракционное равновесие в системе ТОА—HNO_3—H_2O. При соотношении HNO_3 : ТОА в системе менее 1 органическая фаза расслаивается на фазу соли ТОА·HNO_3 и чистый ТОА. Наличие трех несмешивающихся фаз обусловливает сложный характер распределения азотной кислоты и воды, характеризующийся отклонением процесса экстракции от стехиометрии реакции нейтрализации. *три-н-октиламина* азотной кислотой. Экстракция избыточной HNO_3 солью ТОА·HNO_3 приводит к высаливанию воды из органической фазы и образованию комплекса ТОА·HNO_3·HNO_3 стерически более плотного, чем ТОА·HNO_3×H_2O. Извлечение азотной кислоты в органическую фазу сверх соотношения $\frac{HNO_3}{ТОА}=2$ связано с физическим распределением недиссоциированных молекул HNO_3.

Табл. 1, рис. 4, библ. 8.

УДК 546.175—323:546.05:541.8. **О выделении азотной кислоты из системы азотная кислота — вода — *три-н*-октиламин.** Юрасов А. В.* — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 94.

Рассмотрен процесс регенерации *три-н*-октиламина, содержащего азотную кислоту. Показана целесообразность выделения азотной кислоты из органической фазы газообразным аммиаком в присутствии насыщенного раствора нитрата аммония с получением кристаллического NH_4NO_3 или концентрированного раствора соли.

Библ. 4

УДК 541.49:(547.426.24+546.175—323+546.212). **О взаимодействии компонентов в системы азотная кислота — вода — трибутилфосфат.** Панов В. П., Терещенко Л. Я., Ванюшева Л. Н., Соловьев Н. Н. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 96.

Приведены результаты исследования вязкости систем HNO_3—H_2O—ТБФ, HNO_3—ТБФ в интервале концентраций по HNO_3 — 0÷40 мас. %, по H_2O — 0÷3 мас. % при 0—40°С и данные по ИК-спектрам системы HNO_3—ТБФ. Показано существование в системе трех типов сольватов: ТБФ (ТБФ·HNO_3), ТБФ·HNO_3 и ТБФ·2HNO_3 и структурирующая роль воды.

Табл. 1, рис. 3, библ. 12.

---

* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, проф. Терещенко Л. Я., канд. техн. наук, доц. Панова В. П.

УДК 661.846.43:53.096. **Исследование температур кипеиия растворов нитрата магиия.** Баранович З. Н., Мигунова Е. И., Веселова О. Н., Лукашевич И. Н. — В ки.: Технология минеральных удобреиий. Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 102.

Приведены результаты исследования температур кипения растворов нитрата магния в границах концентраций $Mg(NO_3)_2$ от 18 до 86 мас. % при давлениях от 760 до 100 мм рт. ст.

Рис. 2, библ. 6.

УДК 542.74.631.841.1. **Сушка сульфата аммоиия в аппаратах со взвешениым слоем.** Кисельников В. Н., Романов В. С., Лебедев В. Я., Кручинин М. И. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник № 2, Л., 1978, с. 105.

Приведены данные обследования промышлеиных аппаратов с кипящим слоем при сушке кристаллического сульфата аммония. Даио нх сравнение с результатами лабораторных исследований, проведенными в разработанной сушилке с вихревым слоем. Показаны преимущества аппаратов с вихревым слоем перед сушильными установками с кнпящим слоем.

Рис. 3, табл. 2, библ. 3.

УДК 622.364.1; 631.89. **О влиянии кальция иа обесфториваиие азотнофосфорнокислотных растворов.** Ахметов А. С., Акимов Л. И. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовскнй сборник № 2, Л., 1978, с. 110.

Исследоваиа возможность более глубокого осаждения фтора в производстве удобрения азотнокислотным методом с вымораживанием нитрата кальция.

Изучено влияиие кальция на степеиь осаждения фтора из азотнофосфорнокислого раствора. Установлено, что увеличеиие содержания кальция с 3 до 13% CaO в растворе незначительно влияет иа степень осаждеиия фтора солями натрия и резко снижает степень осаждения фтора из азотнофосфорнокислого раствора солями калия.

Исследовано осаждеиие фтора солями натрия и калия из азотнокислотных вытяжек с различной степеиью выделения нитрата кальция. Установлено, что из азотнофосфорнокислого раствора, полученного после вымораживания нитрата кальция на 90% можно осадить солямн натрия до 87%, а солямн калия до 90,2% фтора, содержащегося в растворе.

Табл. 2, рис. 2, библ. 3.

СОДЕРЖАНИЕ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Редактор *Г. М. Васильева*
Технический редактор *Г. С. Шаповалова*
Корректор *Л. М. Трухина*

Сдано в набор 22/IV-78 г.	Подп. к печати 30/V-78 г.	М-19320.
Формат $60\times84^1/_{16}$.	Объем $7^3/_4$ п. л.	Уч.-изд. л. 7,5.
Тираж 1000 экз.	Зак. 495.	Цена 1 руб. 40 коп.

Типография № 3 Ленуприздата, ф. 2. Ленинград, Московский пр., 26

Цена 1 руб. 40 коп.